Die Haupt- und Nebenvalenzbindungen im Blutfarbstoff und in komplexen Metallverbindungen von Indol und Indolderivaten

❖

Von

Erwin Motzkus

Die Haupt- und Nebenvalenzbindungen im Blutfarbstoff und in komplexen Metallverbindungen von Indol und Indolderivaten

❖

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

Von

Erwin Motzkus

aus

Erkner b. Berlin

BONN 1929

Rheinische Verlags-Druckerei, Rheinbach

Referent: Privatdozent Dr. O. Schmitz-Dumont
Korreferent: Prof. Dr. P. Pfeiffer

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet!

Herrn Privatdozenten **Dr. Otto Schmitz-Dumont,** unter dessen Leitung nachstehende Arbeit ausgeführt wurde, danke ich auf's herzlichste für die zahlreichen Anregungen, die er mir im Verlaufe dieser Arbeit zuteil werden ließ.

Inhaltsverzeichnis

A. Theoretischer Teil.

I. Die Konstitution des Blutfarbstoffs nach W. Küster 7

II. Die Konstitution des Blutfarbstoffs nach K. Kunz: 7

1. Seine Anschauung über die rein additive Bindung der Metalle 7

2. Die Reaktionen, die er zur Begründung seiner Anschauung heranzieht, und die kritische Betrachtung derselben 8

3. Experimentelle Nachprüfung der Konstitution der Kunz schen Diindyl-methen-Kupferverbindung 11

III. Ueber die Nebenvalenzkräfte von Indol und Pyrrol bezw. deren Derivate: 15

1. Die Addition von $SnCl_4$, $SnBr_4$, $TiCl_4$ und $AlBr_3$ an Indol und Indolderivate 15

2. Eigenschaften der Additionsverbindungen von Indol und Indolderivaten 20

IV. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse . . . 20

B. Experimenteller Teil.

I. Umsetzungen von Bis-(α-methyl-β-indyl)-methen in flüssigem Ammoniak: 22

1. Allgemeines über die Apparatur 22

2. Allgemeines über die Vollziehung der Reaktion 23

3. Beschreibung der Versuche: 25

a) Kaliumverbindung des Bis-(α-methyl-β-indyl)-methens 25

b) Kupferverbindung des Bis-(α-methyl-β-indyl)-methens 26

II. Additionsverbindungen von Indol und Indolderivaten: 28

1. Allgemeines über Apparaturen, Lösungsmittel und Ausgansmaterialien 28

2. Allgemeines über die Darstellung der Additionsverbindungen 30

a) $SnCl_4$-Additionsverbindungen . . . 30

b) $SnBr_4$-, $TiCl_4$- und $AlBr_3$-Additionsverbindungen 32

3. Analysenmethoden 32

4. Beschreibung der Versuche 33

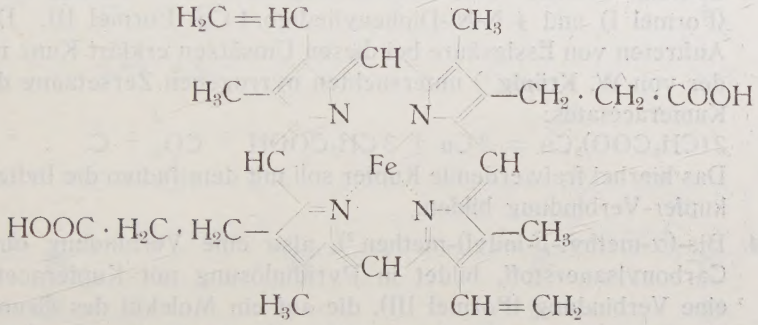
a) Einwirkung von Indol auf Zinntetrachlorid 33

b) Einwirkung von Indol auf Zinntetrabromid 36

c) Indol und Titantetrachlorid 37
d) Indol und Aluminiumbromid 38
e) Einwirkung von Triindol auf Zinntetrachlorid 39
f) Triindol und Zinntetrabromid 40
g) Triindol und Titantetrachlorid 41
h) Triindol und Aluminiumbromid . . . 41
i) Einwirkung von α-Methyl-indol auf Zinntetrachlorid 42
k) N-Methylindol und Zinntetrabromid . . 44
l) N-Methylindol und Aluminiumbromid . . 45
m) Bis-(α-methyl-β-indyl)-methen und Zinntetrachlorid 45
n) Bis-(α-methyl-indyl)-dimethyl-methan und Zinntetrachlorid 46
Zeichnungen zwischen Seite 24 u. 25

A. Theoretischer Teil.

Das Hämochromogen, die Farbkomponente des Hämoglobins zeigt alle Eigenschaften typischer, innerer Komplexsalze. Dieses Charakteristikum wird am besten durch die von **W. Küster** zuerst aufgestellte, dann von **P. Pfeiffer** modificierte Blutfarbstoff-Formel erklärt:



Hierin tritt die innerkomplexe Bindung des als zweiwertig angenommenen Eisens klar hervor. Das Eisenatom, das die Rolle eines Zentralatoms im Molekül übernommen hat, ist einerseits durch zwei Hauptvalenzen an zwei Pyrrol-Stickstoffatome gebunden, andererseits durch Nebenvalenzen an zwei Pyrrolenin-Stickstoffatome fixiert. In bezug auf die Hauptvalenzen ist zu betonen, daß diese durch Ersatz zweier Pyrrol-Wasserstoffatome, deren saure Natur bekannt ist, durch ein Eisenatom zustande gekommen ist.

In neuester Zeit ist von **K. Kunz** [1]) eine ganz andere Auffassung auf Grund von Experimentalbefunden zur Diskussion gestellt worden. Nach Kunz ist der Blutfarbstoff kein typisches, inneres Komplexsalz gemäß der bisher üblichen Definition; das Eisen soll vielmehr lediglich mittels Nebenvalenzen im Molekül fixiert sein. Danach steht das Eisenatom nicht an Stelle der beiden Pyrrol-Wasserstoffatome, sondern diese sollen im Hämochromogen-Molekül noch vorhanden sein. Kunz überträgt diese Anschauung auch auf den Blattfarbstoff. Hierdurch wird aber auch die innerkomplexe Natur einer ganzen Reihe von verwandten Metallverbindungen, die bisher als typische Vertreter der inneren Komplexsalze betrachtet wurden, zwangsläufig in Frage gestellt. Da es sich hier um eine ganz neue, umwälzende Anschauung handelt, ist es notwendig, die zu ihrer Begründung herangezogenen und

[1]) B. **58**, 1860, 1868 (1925).

im folgenden angeführten Reaktionen näher zu betrachten.

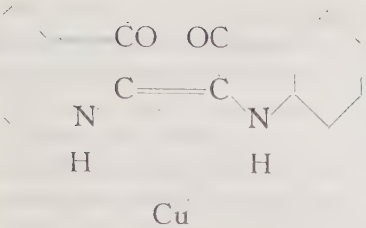
1. Indigo bildet mit Natrium, Kalium, Zink und Kupfer ohne Wasserstoffentwicklung Metallverbindungen, aus denen Indigo regeneriert werden kann.
2. Auch Indigoderivate ohne Imidowasserstoff, z. B. N-N'-Diphenylindigo und Thioindigo, gehen mit Natrium und Kalium Verbindungen ein.
3. Indigo und Diphenylindigo reagieren mit Metallacetaten unter Bildung analoger Metallverbindungen, z. B. *2* Indigo . 1 Cu (Formel I) und 4 N-N'-Diphenylindigo. 1 Cu (Formel II). Das Auftreten von Essigsäure bei diesen Umsätzen erklärt Kunz mit der von **W. Krönig** [1]) untersuchten pyrrogenen Zersetzung des Kupferacetates:
   $2\,(CH_3COO)_2Cu = 2\,Cu + 3\,CH_3COOH + CO_2 + C.$
   Das hierbei freiwerdende Kupfer soll mit dem Indigo die Indigokupfer-Verbindung bilden.
4. Bis-(α-methyl-β-indyl)-methen [2]), also eine Verbindung ohne Carbonylsauerstoff, bildet in Pyridinlösung mit Kupferacetat eine Verbindung (Formel III), die auf ein Molekül des Grundkörpers ein Atom Kupfer enthält. Dieser Reaktion soll der gleiche Chemismus zu Grunde liegen, der bei der Einwirkung von Kupferacetat auf Indigo angenommen wird und soll beweisen, daß im Kupferindigo eine Bindung des Metalls an ein Carbonylsauerstoff nicht in Frage kommen kann.
5. Aus Porphyrinester erhielt Kunz sowohl mit Kupfer als auch mit Kupferacetat Metallverbindungen, die er für identisch hält.
6. Alkalimetalle reagieren mit Aetioporphyrin ohne jede Wasserstoffentwicklung, mit Porphyrinester unter Entwicklung von ca. der halben Menge Wasserstoff, die man bei einer Substitution erwarten kann; das Auftreten von Wasserstoff führt Kunz auf Zersetzungsreaktionen zurück.
7. Durch Einwirkung von Eisencarbonyl auf Indigo in Pyridinlösung und Erhitzen der zuerst entstehenden Additionsverbindung erhielten **Kunz** und **Kreß** [3]) einen Körper (Formel IV), der in bezug auf Anlagerung und Wiederabgabe von Sauerstoff weitgehende Analogie mit dem Hämochromogen zeigt.
   Kunz formuliert die erhaltenen Verbindungen folgendermaßen:

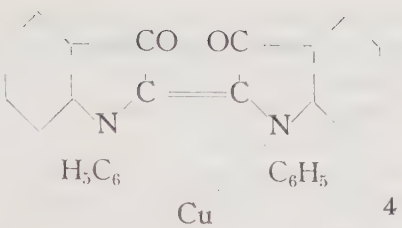
---

[1]) **W. Krönig,** Z. Ang. **37,** 667 (1924).

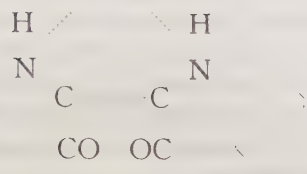
[2]) Von Kunz wird das Methen als (2-Methyl-indyl)-(2'-methyl-indoliden)-methan bezeichnet.

[3]) B. **60,** 367 (1927).



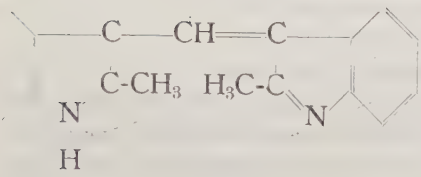


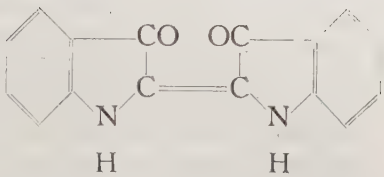
4

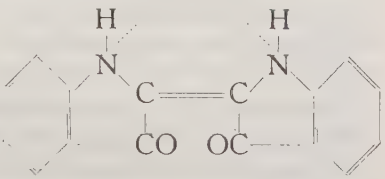


I.

II.







III.

IV.

Es wäre nun zu erörtern, ob die genannten Reaktionen nicht auch als Substitutionsreaktionen aufgefaßt werden können.

Das Freiwerden von Essigsäure bei der Einwirkung von Schwermetallacetaten auf Indigo spricht an und für sich für einen substituierenden Eintritt des Metalls. Was nun die von W. Krönig untersuchte Zersetzung des Kupferacetats anbelangt, so ist sie kaum geeignet, zur Erklärung der Reaktion im Sinne von Kunz herangezogen zu werden, denn sie erfolgt erst bei einer Temperatur von 250°; Kunz führte aber seine Versuche in Pyridinlösung bei weit tieferen Temperaturen aus.

Das Fehlen einer Wasserstoffentwicklung bei der Einwirkung von Metallen auf Indigo ist für eine reine Metalladdition auch nicht beweisend. In Anbetracht der leichten Reduzierbarkeit des Indigos

wäre es möglich, daß sämtlicher, durch die Substitutionsreaktion freiwerdender Wasserstoff verbraucht wird und ein Reduktionsprodukt des Indigos entsteht; ob sich ein solches in dem Reaktionsgemisch nachweisen läßt, ist noch nicht untersucht worden.

Auch die Versuche über die Eisenverbindungen des Indigos sind nicht entscheidend. Es ist in der Tat kaum zweifelhaft, daß in erster Phase aus Eisencarbonyl und Indigo eine Additionsverbindung entsteht; es fragt sich nur, ob dieser additive Charakter auch beim Erhitzen und Abspalten der CO-Moleküle erhalten bleibt.

Eine stärkere Stütze für die Kunz sche Theorie bilden die aus Diphenylindigo hergestellten Metallverbindungen, denn in diesen sind die Imido-Wasserstoffatome durch Phenylgruppen ersetzt und andere durch Metall substituierbare Wasserstoffatome nicht vorhanden. Kunz beschreibt folgende Verbindungen:

II. 4 (N-N'-Diphenylindigo) . 1 Cu
V. 1 (N-N'-Diphenylindigo) . 1 K
VI. 2 (N-N'-Diphenylindigo) . 1 K
VII. 2 (N-N'-Diphenylindigo) . 1 Zn.

Diese wird man unbedingt als Metalladditionen deuten, falls man aus ihnen quantitativ das ursprüngliche Ausgangsmaterial regenerieren kann. Kunz hat tatsächlich bei der Zersetzung dieser Körper durch Wasser den größten Teil der theoretisch zu erwartenden Menge Diphenylindigo erhalten. Bei näherer Nachprüfung ergeben sich aber doch Widersprüche. Faßt man auf Grund der Regeneration die Kaliumverbindungen V und VI als Metalladditionen auf, so muß beim Zersetzen mit Wasser durch das addierte Kalium Wasserstoff entbunden werden; Kunz berichtet aber nichts von einer Wasserstoffentwicklung. Nimmt man an, daß der freiwerdende Wasserstoff sofort vom Diphenylindigo gebunden wird, dann hätte der Autor nicht solche Mengen Ausgangsmaterial erhalten dürfen. Es bleibt auch hier immer noch die Möglichkeit bestehen, daß die Metalle substituierend in das Diphenylindigo-Molekül eingreifen, unter Eliminierung der Phenyle (Bildung von Diphenyl). Man müßte, um hierüber Klarheit zu schaffen, die Regenerationsprodukte selbst einer eingehenden Untersuchung und genauen Analyse unterziehen.

Zusammenfassend können wir also behaupten, daß ein exakter Beweis für die Kunzsche Anschauung nicht erbracht ist. Letztere bedarf daher einer experimentellen Nachprüfung [1]), und es soll jetzt der Weg besprochen werden, der hierbei einzuschlagen ist.

---

[1]) Während des Druckes dieser Arbeit erschien eine Abhandlung von **R. Kuhn,** B. **61,** 118 (1928), in der ebenfalls Stellung gegen die Kunz sche Auffassung genommen wird. R. Kuhn kommt auf Grund der in den fraglichen Metallverbindungen nachweisbaren, aktiven Wasserstoffatome zu einer Ablehnung der Kunz schen Theorie.

Bei den bisherigen Methoden zur Darstellung von Metallkomplexsalzen der Dipyrryl-methene, der Porphyrine und Indigokörper ging man immer von metallfreien Verbindungen aus. Eine andere Möglichkeit wäre nun die, zunächst die sauren Wasserstoffatome in einwandfreier Weise z. B. durch Kalium zu ersetzen und die entstehende Verbindung statt der metallfreien mit Metallsalzen in Reaktion zu bringen. Es könnte hierbei ein doppelter Umsatz eintreten derart, daß das Kalium durch das andere Metall ersetzt wird. Erweist sich das gebildete Komplexsalz als identisch mit dem nach früherer Methode hergestellten, so kann es nur ein wirkliches Salz und keine reine Metalladdition sein.

Von den Indolderivaten, die K. Kunz untersucht hat, erschien das Bis-(α-methyl-β-indyl)-methen am besten geeignet, um seine Theorie nachzuprüfen, denn

1. enthält es keine Carbonylgruppe, welche die Reaktion komplizieren könnte;
2. wird bei der Einwirkung von Kalium eine äquivalente Menge Wasserstoff entbunden, was von Kunz selbst einwandfrei festgestellt wurde, sodaß in der Kaliumverbindung ganz sicher ein Substitutionsprodukt vorliegt;
3. steht das Methen dem Blutfarbstoff näher als Indigo, da in ihm die beiden Indolringe in ähnlicher Weise wie die Pyrrolringe im Blutfarbstoff durch eine CH-Brücke verknüpft sind.

K. Kunz hat aus dem Bis-(α-methyl-β-indyl)-methen ein Kupfer- und ein Silbersalz dargestellt. Wird die Kupferverbindung als Substitutionsverbindung aufgefaßt (Formel VIII), so fällt sofort in die Augen, daß ein Kupferatom an Stelle eines einzigen Wasserstoffatoms getreten ist. Demgemäß läge das Kupfer in der einwertigen Valenzstufe vor, obwohl dieses durch Einwirkung eines Cuprisalzes (Cupriacetat) in die Indolverbindung eingeführt wurde. Möglicherweise konnte es sich hier um einen spontanen Uebergang der Cupri- in die Cuprostufe, bei erfolgender Bindung an den Imidowasserstoff, handeln. Dieser Vorgang wäre mit der spontanen Umwandlung von Cuprijodid und Cuprirhodanid in die entsprechenden Cuproverbindungen zu vergleichen.[1])

Zunächst handelte es sich darum, eine präparative Darstellungsmethode für die Kaliumverbindung des Bis-(α-methyl-β-indyl)-methens zu finden. Kunz behandelte eine Suspension der Indolverbindung in Xylol mit Kaliumstaub, konnte aber hierbei das Reaktionsprodukt nicht isolieren, da die unlösliche Kali-

[1]) In diesem Zusammenhange sei auch erwähnt, daß die Darstellung eines Cupriamides, $Cu(NH_2)_2$, nicht gelingt, da dieses sofort in Cupronitrid unter Abspaltung von NH_3 und N_2 übergeht. Hiermit ist bewiesen, daß die Cupristufe bei erfolgender Bindung am Stickstoff nicht beständig zu sein braucht. **Fitzgerald**, J. Am. Chem. Soc. **29**, 656 (1907).

umverbindung von den ebenfalls unlöslichen Reaktionsteilnehmern nicht getrennt werden kann. Erfolgversprechend war hier die Anwendung von flüssigem Ammoniak als Reaktionsmedium. Kalium ist in flüssigem Ammoniak leicht löslich und das Methen mußte als Ammonosäure im Sinne **Franklins** [1]) in diesem dissoziierend wirkenden Medium besonders reaktionsfähig sein. Diese Vermutung bestätigte sich vollkommen; das in flüssigem Ammoniak nahezu unlösliche Methen geht bei der Einwirkung von gelöstem Kalium unter lebhafter Wasserstoffentwicklung mit orangeroter Farbe in Lösung, und aus letzterer scheidet sich beim Einengen die Kaliumverbindung als orangerote, kristalline Masse mit blauem Oberflächenglanz ab. Bei der direkten Einwirkung von Kalium war allerdings die Möglichkeit gegeben, daß der sich entwickelnde Wasserstoff eine Reduktionswirkung auf das Methen ausüben würde. In der Tat konnte dies bestätigt werden; aus der Kaliumverbindung wurden geringe Mengen eines weißen Produktes isoliert, in welchem wir das entsprechende Methan erblicken können.

Wird an Stelle des Kaliums die entsprechende Ammonobase, also Kaliumamid angewandt, so läßt sich das Auftreten von Wasserstoff und damit die Reduktion vermeiden:

$$C_{19}H_{16}N_2 + KNH_2 = K(C_{19}H_{15}N_2) + NH_3\ ^2).$$

Dieser Weg wurde ebenfalls beschritten, es zeigte sich jedoch, daß hierbei noch andere, unerwünschte Nebenreaktionen stattfinden. Es wurde daher zur direkten Einwirkung von Kalium auf das Methen zurückgegriffen und die geringe Reduktion in Kauf genommen.

Aus der Kaliumverbindung sollte nun das Kupfersalz dargestellt werden. Hier stand zunächst die Frage nach dem passenden Lösungsmittel im Vordergrund. Wasser mußte ausscheiden, da es die Kaliumverbindung sofort hydrolytisch spaltet. An nicht wässrigen, dissoziierenden Lösungsmitteln kam hier Pyridin in Betracht, in welchem sich die Kaliumverbindung gut löst, und des weiteren flüssiges Ammoniak. Besonders letzteres bietet große Vorzüge, da die sehr luftempfindliche Kaliumverbindung aus ihrer Lösung in flüssigem Ammoniak nicht erst isoliert werden muß, sondern in dieser Lösung direkt mit dem Kupfersalz umgesetzt werden kann.

Handelt es sich bei der von Kunz hergestellten Kupferverbindung des Bis-(α-methyl-β-indyl)-methens

[1]) Z. a. Ch. 46, 1 (1905).

[2]) Hierbei wurde folgende interessante Beobachtung gemacht: Bei Einwirkung von 1 Molekül Kaliumamid auf 1 Molekül Methen wird das letztere nie vollständig umgesetzt; wird aber ein großer Ueberschuß an Kaliumamid angewandt, so entsteht eine dunkelblaue Lösung, die sich erst durch Zufügung der nötigen Menge Methen wieder in die orangerote Lösung des Monoklaiumsalzes verwandelt. Wahrscheinlich wird durch überschüssiges Kaliumamid ein Dikaliumsalz gebildet, das blau gefärbt ist.

wirklich um ein Cuprosalz, so mußte sich dieses durch Einwirkung der Kaliumverbindung des Methens auf ein Cuprohalogenid gewinnen lassen[1]). Die Auswahl des letzteren war abhängig von der Löslichkeit der bei dem doppelten Umsatz entstehenden Produkte, d. h. um eine Trennung zu ermöglichen, mußte eines von beiden in flüssigem Ammoniak löslich sein. Diese Bedingung wurde bei Anwendung von Cuprojodid sehr gut erfüllt, denn in flüssigem Ammoniak ist die Kupferverbindung des Bis-(α-methyl-β-indyl)-methens sozusagen unlöslich, Kaliumjodid aber sehr leicht löslich.[2]) Bei der Vereinigung der orangeroten Lösung des Kaliumsalzes mit der farblosen Lösung des Cuprojodids[3]) entstand sofort ein vilettbrauner Niederschlag:

$$(NH_3)_2CuJ + K(N_2C_{19}H_{15}) = Cu(N_2C_{19}H_{15}) + KJ + 2\,NH_3.$$

Die Kupferverbindung konnte völlig frei von Jodkalium isoliert werden und die Analyse stimmte genau auf die angenommene Formel; die Ausbeute war nahezu quantitativ. Von besonderer Wichtigkeit ist die Tatsache, daß aus der Kupferverbindung nach Zersetzung mittels konzentrierter Ameisensäure 99,6 % des unveränderten Methens regeneriert werden konnten.

Die gleiche Kupferverbindung wurde durch Umsatz der Kaliumverbindung mit Tetrammin-cuprinitrat in flüssigem Ammoniak erhalten. Die zuerst entstehende Cupriverbindung ist also nicht beständig:

$$2K(C_{19}H_{15}N_2) + Cu(NH_3)_4\,(NO_3)_2 = 2\,KNO_3 + 4NH_3 + Cu(C_{19}H_{15}N_2)_2$$

$$Cu(C_{19}H_{15}N_2)_2 \longrightarrow\!\uparrow\ Cu(C_{19}H_{15}N_2) + (C_{19}H_{15}N_2)^4).$$

Hiermit hat die Entstehung der Cuproverbindung aus dem Methen und Cupriacetat (nach Kunz) seine Erklärung gefunden.

Die Umsetzungen mit der Kaliumverbindung des Methens können statt in flüssigem Ammoniak auch in Pyridinlösung vorgenommen werden. Bei der Reaktion mit Cuprobromid oder -jodid fällt die Kupferverbindung sofort als violettroter Niederschlag aus.[5])

---

[1]) Die Anwendung von Cuprohalogeniden hat den Vorteil, daß hier bei einem glatten Umsatz analoge Hilfshypothesen, wie sie von Kunz zur Deutung der Reaktionen mit Cupriacetat aufgestellt worden sind, nicht herangezogen werden können.

[2]) Auch Kaliumnitrat ist in flüssigem Ammoniak leicht löslich.

[3]) **W. Biltz,** Z. a. Ch. **119,** 108.

[4]) Bei dem Zerfall der Cupriverbindung entsteht ein Produkt, das um ein Wasserstoffatom ärmer sein muß, als das Methen; seine Menge betrug etwa die Hälfte des angewandten Methens.

[5]) Wird das Methen selbst in Pyridin gelöst mit Cuprojodid zusammengebracht, so tritt diese Reaktion nicht ein.

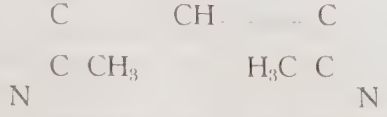
Die nach den verschiedenen Methoden dargestellten Kupferverbindungen verhalten sich vollkommen gleich, sodaß an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist. Die Farbunterschiede der Rohprodukte sind durch verschiedene Korngrößen bedingt; diese Unterschiede verschwinden, wenn die Substanzen fein zerrieben werden. In der folgenden Tabelle sind die hauptsächlichsten Eigenschaften der in Ammoniak- und Pyridinlösung, sowie der nach Kunz hergestellten Kupferverbindung aufgeführt.

Cu-Verb.	Farbe des Roh-produkts	Farbe der zer-riebenen Substanz	Verhalten der fein zerriebenen Substanz in:			
			Pyridin	konz. Schwefel-säure	konz. Ameisen-säure	Alkohol Aether Benzol
I	blau-violett	braunrot, violett-stichig	sehr schwer lösl. mit gelber Farbe	orangerote Lösg.; in dünner Schicht gelb	braune Sus-pensionen; setzt sich nach einigen Tagen ab; über-stehende Fl. orangerot	unlöslich
II	grün (Ober-flächen-Farbe)	"	"	"	braune Sus-pensionen; setzt sich nach einigen Stdn. ab[1]); über-stehende Fl. orangerot	"
III	violett-braun	"	"	"	wie bei I	"
IV	grün-braun	"	"	"	"	"

I dargestellt nach Kunz;
II dargest. aus der K.-Verb. des Methens u. Cuprojodid in Pyridin;
III dargest. aus der K.-Verb. des Methens u. Cuprojodid in flüssigem Ammoniak;
IV dargest. aus der K.-Verb. des Methens u. Tetrammin-cuprinitrat in flüssigem Ammoniak.

[1]) Das rasche Absetzen der Suspension wird durch die Anwesenheit von Kaliumjodid in Spuren verursacht.

Auf Grund der Versuchsergebnisse kann folgende Formel für die Kupferverbindung aufgestellt werden:



VIII.

Diese Formel bringt die innerkomplexe Natur der Kupferverbindung zum Ausdruck, auf Grund deren das Metall innerhalb eines achtgliedrigen Nebenvalenzringes gebunden ist. Ein derartig hochgliedriges Ringsystem ist bei inneren Komplexsalzen bisher noch nicht beobachtet worden. Da aber das Kupfer sehr fest gebunden ist und die koordinative Zweiwertigkeit des Methens, welche von obiger Formel verlangt wird, durch Darstellung einer Zinntetrachloridverbindung (siehe S. 45) bewiesen wurde, kann die innerkomplexe Bindung des Metalles gemäß Formel VIII als sehr wahrscheinlich angenommen werden.

Durch meine Versuche erscheint die von Kunz aufgestellte Theorie über die rein additive Bindung der Metalle für den speziellen Fall des Diindyl-methen-Kupfers widerlegt. Ob sie sich auf die anderen von ihm dargestellten Verbindungen anwenden läßt, müssen weitere Arbeiten ergeben.

Kunz hat auf Grund seiner bei den Indolverbindungen gefundenen Tatsachen weitgehende Schlüsse auf Blutfarbstoff und Chlorophyll gezogen. Da bei den Metallverbindungen von Kunz sowie beim Blut- und Blattfarbstoff Nebenvalenzbindungen eine große Rolle spielen, mußte es von Interesse sein, festzustellen, wie weit sich die Art der Nebenvalenzbetätigung (d. h. die koordinative Wertigkeit) von Indolderivaten auf Pyrrolderivate übertragen läßt. Die bisher bekannten Molekülverbindungen geben hierüber keinen klaren Aufschluß; es wurde daher im Verlaufe dieser Arbeit eine Reihe von Additionsverbindungen von Indol bezw. Indolderivaten an Metallhalogenide hergestellt und diese mit den entsprechenden von **O. Schmitz-Dumont** hergestellten Pyrrolverbindungen verglichen. Die Additionen von Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid waren in dieser

Hinsicht besonders geeignet, weil auf Grund von eingehenden Untersuchungen [1]) festgestellt wurde, daß in diesen Halogeniden das Zinn mit ganz wenigen Ausnahmen die Koordinationszahl 6 hat. Außerdem wurden noch einige Versuche mit Aluminiumbromid und Titantetrachlorid durchgeführt. Titantetrachlorid besitzt analog dem Zinntetrachlorid noch zwei freie Koordinationsstellen, während Aluminiumbromid entsprechend der Koordinationszahl 4 des Aluminiums noch einen koordinativ einwertigen Liganden zu addieren vermag. Zur besseren Uebersicht sind in der folgenden Tabelle unter I sämtliche im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Molekülverbindungen von Indol und Indolderivaten — unter II die entsprechenden Molekülverbindungen von Pyrrol und Pyrrolderivaten zusammengestellt.

I		II
2 Indol · 1 $SnCl_4$*	dunkel-blau bis -blaugrün	2 Pyrrol · 1 $SnCl_4$
3 Indol · 2 $SnCl_4$*	grünschwarz	
3 Indol · 1 $SnBr_4$	gelb	
5 Indol · 1 $SnBr_4$	dunkel-grün	
2 Indol · 1 $TiCl_4$*	violettbraun	
1 Indol · 1 $AlBr_3$*	hell-gelb	
1 Triindol · 1 $SnCl_4$*	hell-ocker	1 Tripyrrol · 1 $SnCl_4$
2 Triindol · 1 $SnCl_4$*	schwach ockergelb	
2 Triindol · 1 $SnBr_4$*	gelb	2 Tripyrrol · 1 $SnBr_4$
2 Triindol · 1 $TiCl_4$*	violettschwarz	
1 Triindol · 1 $AlBr_3$*	weiß	
2 α Methylindol · 1 $SnCl_5H$*	ockergelb	2 { 2,4-Dimethyl-pyrrol } · 1 $SnCl_4$
3 N-Methylindol · 1 $SnBr_4$*	rotbraun	3 N-Methylpyrrol · 2 $SnCl_4$
1 N Methylindol · 1 $AlBr_3$*	rötlich weiß	
1 { Bis-(α-methyl-indyl) dimethyl-methan } · 1 $SnCl_4$	orangegelb	
1 { Bis-(α-methyl-β-indyl)-methen } · 1 $SnCl_4$*	orangebraun	1 { Bis-(2,4 dimethyl-3 carbaethoxy-pyrryl)-methen } · 1 $SnCl_4$

Aus den mit * bezeichneten Verbindungen konnte die Indolkomponente wenigstens zum größten Teil regeneriert werden.

[1]) **P. Pfeiffer,** Organische Molekülverbindungen.

Aus der Tabelle geht hervor, daß im allgemeinen die koordinative Wertigkeit der Indolkomponente gleich ist der in dieser enthaltenen Anzahl Stickstoffatome; lediglich Triindol macht hierin eine Ausnahme.

Indol selbst lieferte mit Zinntetrachlorid, Titantetrachlorid und Aluminiumbromid normale Verbindungen.[1]) Die Indol-zinntetrachlorid-Verbindung entspricht in bezug auf die Bruttoformel der Pyrrolverbindung (C_4H_5N) . $SnCl_4$; es besteht jedoch zwischen beiden ein charakteristischer Unterschied: Aus der Indolverbindung läßt sich der größte Teil des Indols[2]) regenerieren, während aus der Pyrrolverbindung kein unverändertes Pyrrol zurückgewonnen werden kann, sodaß auch nicht anzunehmen ist, daß die aus Pyrrol und Zinntetrachlorid entstehende Verbindung ein Additionsprodukt des Pyrrols selbst darstellt; sie wird vielmehr ein polymeres Pyrrol enthalten. Dieses unterschiedliche Verhalten wird wahrscheinlich durch die stärker basische Natur des Indolstickstoffs bedingt, sodaß dieser im Gegensatz zum Pyrrolstickstoff das Zinntetrachlorid sofort unter Bildung einer festen, stabilen Additionsverbindung bindet.

Die Basizität des Indols reicht jedoch nicht aus, um mit dem weniger additionsfähigen Zinntetrabromid eine stabile Molekülverbindung zu bilden. Das aus der orangeroten Lösung der Komponenten allmählich ausfallende dunkel-grüne Reaktionsprodukt enthält kein unverändertes Indol mehr, woraus sich auch das eigenartige Additionsverhältnis erklärt.[3])

Mit Titantetrachlorid und Aluminiumbromid, beides sehr additionsfähige Halogenide, konnten jedoch normale Additionsverbindungen erhalten werden.

Im Triindol sind die basischen Eigenschaften im Vergleich zu Indol sehr verstärkt. Dementsprechend bildet ersteres auch mit Zinntetrabromid eine stabile Verbindung. Wie bereits erwähnt und aus der Tabelle hervorgeht, ist die koordinative Wertigkeit des Triindols zahlenmäßig nicht identisch mit der Anzahl seiner Stickstoffatome. In der Regel besetzt es nur eine Koordinationsstelle; es kann aber auch zwei Koordinationsstellen besetzen. Mit Zinntetrachlorid bildet es zwei Verbindungen: 1 Triindol . 1 $SnCl_4$ und *2* Triindol. 1 $SnCl_4$, und zwar zeigte sich, daß das Additionsverhältnis abhängig

[1]) Bei Anwendung von flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel für die Komponenten wurde aus Indol und Zinntetrachlorid eine Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung der Formel 3 Indol - *2* $SnCl_4$ entsprach.

[2]) Daneben wurde noch ein anderes Produkt isoliert, in welchem ein polymeres Indol zu erblicken ist. Derartige Nebenprodukte konnten auch aus den übrigen Indolverbindungen isoliert werden. Vgl. **Staudinger** u. **U. Bruson** A. **447,** 110 (1926).

[3]) Durch Einengen der die beiden Komponenten enthaltenden Lösung wurde eine gelbe Verbindung isoliert von der Zusammensetzung: 3 Indol - 1 $SnBr_4$.

von der Darstellungsmethode ist (vgl. Anm. 1 auf Seite 17). In den mit Zinntetrabromid, Titantetrachlorid und Aluminiumbromid erhaltenen Verbindungen ist das Triindol koordinativ einwertig. Das eigenartige Verhalten des Triindols steht wahrscheinlich damit im Zusammenhang, daß seine drei Stickstoffatome nicht gleichwertig sind. Wie **W. Tschelinzew** [1]) nachgewiesen hat, müssen wir im Triindol (ebenso wie im Tripyrrol) zwei tertiäre Stickstoffatome und ein sekundäres Stickstoffatom annehmen. Vielleicht ist aus sterischen Gründen eine gleichzeitige additive Bindung des Metalls an alle drei Stickstoffatome nicht möglich, sodaß diese entweder an den beiden tertiären Stickstoffatomen oder aber nur an dem sekundären erfolgt. Im ersteren Falle tritt das Triindol koordinativ zweiwertig, im zweiten Falle koordinativ einwertig auf. Wie aus der Tabelle hervorgeht, liegen beim Tripyrrol analoge Verhältnisse vor.

Die Einwirkung von α-Methyl-indol auf Zinntetrachlorid führte unerwarteter Weise nicht zu einer normalen Molekülverbindung $2(C_9H_9N) . SnCl_4$. Es zeigte sich, daß neben Additionsreaktionen auch eine Substitutionsreaktion erfolgte. Es wurden zwei Reaktionsprodukte (I u. II) isoliert, deren Eigenschaften grundverschieden sind:

		I $C_9H_8N \cdot SnCl_3$	II $2(C_9H_9N) \cdot SnCl_5H$
Farbe		schwach gelblich	ockergelb
Taupunkt			149°
Schmelzpunkt		149°	207°
Verhalten der Verbindungen in	Nitrobenzol	sehr leicht löslich; gelbe Lösung, die allmählich nachdunkelt	schwer löslich
	Aceton	sehr leicht löslich; Lösung gelb	Umwandlung in ein gelbes Produkt; überstehende Lösung orange
	Ameisensäure (konzentr.)	sehr leicht löslich	schwer löslich; Lösung orange
	Pyridin	sofortige Umwandlung in ein weißes Produkt	zuerst vollkommene Lösung; dann weiße, ständig zunehmende Trübung (bezw. Niederschlag)
	Alkohol	sehr leicht löslich	löslich; Lösung braun
	Chloroform, Benzol	unlöslich	unlöslich

[1]) C. **1916** I. 1246.

Das eine Produkt (I) besitzt auf Grund der Analyse die Formel eines (α-Methyl-indyl)-zinntrichlorids und entsteht nach folgender Gleichung:

$$C_9H_8NH + SnCl_4 = C_9H_8N.SnCl_3 + HCl;$$

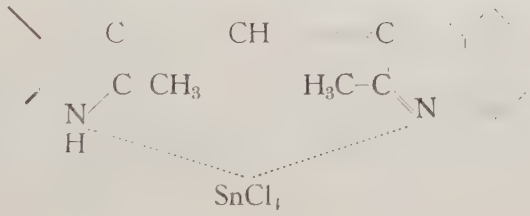
Der freiwerdende Chlorwasserstoff addiert ein Molekül α-Methyl-indol, und dieses Hydrochlorid lagert sich, zusammen mit einem weiteren Molekül α-Methyl-indol an das Zinntetrachlorid an:

$$C_9H_9N + SnCl_4 + ClH.NC_9H_9 = C_9H_9N.SnCl_5H.NC_9H_9$$

Dieses Reaktionsprodukt kann als eine α-Methyl-pentachlorozinnsäure, $C_9H_9N.SnCl_5H$ aufgefaßt werden, die in zweiter Sphäre an das Wasserstoffatom noch ein Molekül α-Methyl-indol angelagert hat. Der additive Charakter der so entstehenden Verbindung konnte durch die Einwirkung von Pyridin bewiesen werden; hierbei bildete sich nämlich die theoretische Menge Dipyridin-zinntetrachlorid.

Als Vertreter der N-substituierten Indole wurde N-Methyl-indol untersucht. Es ging mit Aluminiumbromid eine Verbindung ein, in welcher der Indolkörper eine Koordinationsstelle einnimmt.

Von besonderem Interesse mußte die Untersuchung eines Diindyl-methens in bezug auf seine Additionsfähigkeit sein. Da in einem Methen die Stickstoffatome nicht gleichwertig sind, war a priori die Möglichkeit gegeben (besonders im Hinblick auf die Erfahrungen beim Triindol), daß nur eines der beiden Stickstoffatome bei der Addition von Zinntetrachlorid eine stabile Nebenvalenzbindung ergibt. Es stellte sich jedoch heraus, daß ein Molekül des Methens ein Molekül Zinntetrachlorid zu binden vermag:



IX.

In dieser Verbindung ist also das Methen befähigt, zwei Koordinationsstellen zu besetzen. Dies steht im Einklang mit dem von O. Schmitz-Dumont untersuchten Dipyrryl-methen, das ebenfalls koordinativ zweiwertig auftritt. Diese Analogie ist bemerkenswert: die Addition des Zinntetrachlorids an das Dipyrryl-methen verläuft unter Bildung eines sechsgliederigen Nebenvalenzringes, der bekanntlich zu den bevorzugten, stabilen Systemen gehört. Trotzdem ein derartiger Nebenvalenzring bei der Addition des Diindyl-methens an Zinntetrachlorid nicht zustande kommt, tritt es in der sich bildenden Verbindung koordinativ zweiwertig auf, wie dies durch

Formel IX angedeutet wird. Hieraus geht die Berechtigung hervor, das leicht zugängliche Diindyl-methen an Stelle der kostspieligen Dipyrryl-methene für Modellversuche zu verwenden.

Es wurde noch das Reduktionsprodukt des Diindyl-methens, das Bis-(α-methyl-indyl)-dimethyl-methan auf sein Additionsvermögen untersucht. Wohl konnte mit Zinntetrachlorid eine Verbindung erhalten werden, die nach der Analyse die Komponenten im Verhältnis 1 : 1 enthielt; jedoch ließ sich das Ausgangsmaterial nicht regenerieren.

Was die allgemeinen Eigenschaften der Additionsverbindungen anbelangt, so ist zu erwähnen, daß dieselben meistens farbig sind, wie aus der Tabelle auf Seite 16 zu ersehen ist. Besonders auffallend ist die blaue Farbe der Indol-zinntetrachlorid-Verbindung. Die Ursache dieses Farbeffektes dürfte kaum durch den Additionsvorgang begründet sein, die Verbindung sollte höchstens eine gelbe Farbe besitzen. In der Tat wurde bei der Vereinigung von Indol mit Zinntetrachlorid zuerst ein gelber Niederschlag beobachtet, der aber sehr schnell eine blaugrüne Farbe annahm. Diese Erscheinung muß wahrscheinlich so gedeutet werden, daß durch Bildung eines tief gefärbten Nebenproduktes die gelbe Farbe der Additionsverbindung verdeckt wird. Daß die tiefe Farbe der Titanverbindungen in analoger Weise erklärt werden muß, ist nicht wahrscheinlich. Die Reaktionserscheinungen deuten in keiner Weise darauf hin. Eine Reduktion zu dreiwertigem Titan kommt auch nicht in Frage, da durch Einwirkung von wässerigen Alkalien sofort weißes Titanhydroxyd, $Ti(OH)_4$, gebildet wird, während $Ti(OH)_3$ braun gefärbt ist. Da **Rosenheim** [1]) aus Pyridin und Titantetrachlorid auch eine tief gefärbte Verbindung (von brauner Farbe) erhielt, kann angenommen werden, daß sich Indol und Triindol zu normalen Molekülverbindungen an Titantetrachlorid addieren. Die intensive Farbe muß dem speziellen Valenzzustand des Titans in diesen Substanzen zugeschrieben werden. Am schwächsten gefärbt sind die Aluminiumbromidverbindungen.

Fast keine Verbindung besitzt einen wohl definierten Schmelzpunkt. In den gewöhnlichen, indifferenten, organischen Lösungsmitteln sind nur die Zinntetrabromid- und Aluminiumbromid-Verbindungen löslich.

Im folgenden sei das Gesamtergebnis der vorliegenden Experimentalarbeit kurz zusammengefaßt:

I. Die Experimente, die zur Aufklärung der von Kunz dargestellten Kupferverbindung des Bis-(α-methyl-β-indyl)-methens ausgeführt wurden, zeitigten folgendes Ergebnis:

[1]) Z. a. Ch. **26**, 245 (1901).

1. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Kupferverbindung, die Kunz als reine Metalladditionsverbindung auffaßt, eine salzartige Verbindung mit einwertigem Kupfer ist. Hiermit erscheint es sehr unwahrscheinlich, daß in den übrigen von Kunz dargestellten Verbindungen, sowie im Blut- und Blattfarbstoff das Metall rein additiv gebunden ist.
2. Die Cupriverbindung des Methens ist nicht beständig. Sie geht spontan in die Cuproverbindung über, womit deren Entstehung nach der Darstellungsmethode von Kunz aus Cupriacetat ihre Erklärung gefunden hat.

II. Die Darstellung der Additionsverbindungen von Indol und dessen Derivate an Metallhalogenide, sowie ihr Vergleich mit entsprechenden Pyrrolverbindungen führte zu folgendem Ergebnis:

1. Die koordinative Wertigkeit der Indolderivate korrespondiert zum größten Teil mit analogen Pyrrolverbindungen: Sie ist im allgemeinen gleich der im Molekül enthaltenen Anzahl Stickstoffatome, wenn nicht besonders verwickelte Konstitutionen wie beim Triindol (Tripyrrol) vorliegen oder, wenn die organische Komponente bei der Addition Umwandlungen (Polymerisationen) erleidet; zwischen Indol und Pyrrolderivaten besteht insofern ein gradueller Unterschied, als erstere stärkere Basizität besitzen.
2. Als besonders bemerkenswertes Ergebnis kann hervorgehoben werden, daß sich das untersuchte Diindyl-methen gegenüber Zinntetrachlorid ebenso verhält, wie das Bis-(2,4-Dimethyl-3-carbaethoxy-pyrryl)-methen, indem es wie dieses ein Molekül Zinntetrachlorid addiert und somit befähigt ist, zwei Koordinationsstellen zu besetzen. Dies ist im Hinblick auf den Blutfarbstoff eine interessante Feststellung, da die beiden Dipyrrylmethen-Systeme des Hämochromogens ebenfalls je zwei Koordinationsstellen besetzen müssen, falls dieses als inneres Komplexsalz aufgefaßt wird.

B. Experimenteller Teil.

1. Umsetzungen von Bis-(α-methyl-β-indyl)-methen in flüssigem Ammoniak.

1. Allgemeines über die Apparatur

Zur Herstellung der Metallverbindungen des Bis-(α-methyl-β-indyl)-methens wurde zweckmäßig die in Fig. 1 dargestellte Apparatur benutzt: A ist eine kleine Stahlbombe, die über Natrium flüssiges Ammoniak enthält; diese ist durch Bleileitungen mit dem Manometer B, dem Ventil C, dem Trockenrohr D und dem eigentlichen Reaktionsapparat E verbunden. Die Bleirohre sind mit weißem Siegellack in die Glasteile eingekittet. Die Trockenrohre D und i sind mit einem fein zerriebenen Gemisch von Natrium und wasserfreiem Natriumchlorid, das U-Rhr 1 je zur Hälfte mit Natronkalk und mit Natriumschnitzel gefüllt. Der Apparat E ist aus leicht schmelzbarem Glase angefertigt und besteht im wesentlichen aus vier starkwandigen, röhrenförmigen Glasgefäßen, die unter geringer Neigung zueinander durch seitliche Ansatzrohre miteinander in Verbindung stehen. Die kugelförmige Erweiterung des Verbindungsrohres f dient zur Aufnahme eines Asbestfilters; der gereinigte und ausgeglühte Asbest wird durch das am Schenkel c angesetzte Rohr e eingeführt. Die Küken des Hahnes g und auch des Feinstellhahnes k am Manometer werden durch Stahlblattfedern festgehalten, damit sie auch bei starkem Druck nicht aus dem Hahnmantel herausgeschleudert werden können.

Die Reaktionsapparatur E wird vor Beschickung mit den Agentien vollständig von Feuchtigkeit befreit, indem man durch sie trokkenen Stickstoff hindurchleitet, gleichzeitig vorsichtig mit großer, leuchtender Flamme erhitzt und auch im Stickstoffstrom erkalten läßt; letzterer wird (unter Verwendung der Trockenapparatur Fig. 10 m_1, m_2, m_3, n_1) von 1 aus durch g in E eingeleitet und nacheinander immer nur durch eins der vier an den Schenkeln angesetzten Rohre ins Freie geleitet, während jedesmal die drei anderen Ansatzrohre verschlossen bleiben.

Das für die Versuche benötigte Kalium wird folgendermaßen ohne Wägung in der gewünschten Menge und vollkommen oxydfrei erhalten: Der weite Teil des Rohres Fig. 3 A hat einen Durchmesser von ca. 20 mm, der enge Teil eine genau bekannte, lichte Weite (von ca. 4,5 bis 7.5 mm) und an der Verjüngung befindet sich ein Sieb aus Silberdrahtnetz. Eine Kaliumkugel wird mittels Aethers von allem anhaftenden Petroleum befreit, mittels Filtrierparier getrocknet und nach Entfernen der gröbsten Krusten in das Rohr gebracht. Hierauf wird letzteres am oberen Ende zu einer Kapillare ausgezogen (Fig. 3 B), unter Zwischenschaltung von Trockenröhren an der Wasserstrahlpumpe evakuiert, mit leuchtender Flamme schwach [1]) erwärmt, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit und Aether auszutreiben, bei a abgeschmolzen, in horizontaler Lage in einen Trockenschrank von ca. 120° gelegt und solange darin gelassen, bis eine durch Drehen bezw. schwaches Neigen des Rohres erzeugte, blanke Oberfläche des geschmolzenen Kaliums sich auch nach längerer Zeit nicht mehr mit einer Haut überzieht. Dann wird durch vorsichtiges Klopfen das Kalium in den engen Teil der senkrecht gestellten Röhre gesiebt. Wenn die lichte Weite des engen Teiles genau bekann ist, kann durch Abschneiden in bestimmter Höhe die gewünschte Gewichtsmenge Kalium abgetrennt werden; diese wird samt der Glashülle schnell in den Apparat E geschoben.

Der Indolkörper und die Kupfersalze werden in besonderen Wägeröhren, Fig. 2, abgewogen, deren enger Teil bequem in die vier an den Schenkeln von E angesetzten Rohre hineinpaßt. Vor Benutzung werden die Wägeröhren durch Erwärmen und gleichzeitiges Hindurchleiten von trockenem Stickstoff von Feuchtigkeit befreit.

2. Allgemeines über die Vollziehung der Reaktion.

Die Beschickung von E geschieht unter gleichzeitigem Hindurchleiten von Stickstoff. Zunächst wird das Kalium und der Indolkörper in Schenkel b gebracht, dann die Ansatzrohre der Schenkel a, b und c zugeschmolzen und schließlich das Kupfersalz oder dessen Ammoniakat in Schenkel d eingefüllt. Bei Anwendung eines ammoniakfreien Salzes wird in d ein dünnes Glasrohr möglichst tief eingeführt und von g aus durch die Reaktionsapparatur Ammoniakgas geschickt; letzteres ist so gezwungen, dicht über der Oberfläche des Salzes hinweg zu streichen, wodurch dieses relativ rasch in sein Ammoniakat verwandelt wird; durch Kühlung wird stärkere Erwär-

[1]) Das Kalium darf hierbei nicht schmelzen.

mung verhindert. Nach Beendigung der Ammoniakatbildung wird auch Schenkel d zugeschmolzen; die Hähne g, h und k bleiben hierbei geöffnet.

Hierauf wird Hahn k geschlossen, die ganze Apparatur mit dem vollen Ammoniakdruck belastet, die Bombe A wieder geschlossen und der Ammoniaküberdruck durch k herausgelassen; diese Operation wird mehrmals ausgeführt, um den in E vorhandenen Stickstoff möglichst vollständig zu verdrängen. Nach Schließen des Hahnes k und Oeffnen der Bombe werden nun die Schenkel b und d mit einem Gemisch von Kohlensäureschnee und Aceton gekühlt und nach Kondensation der genügenden [1]) Ammoniakmengen sämtliche Hähne geschlossen und die Kühlung entfernt.

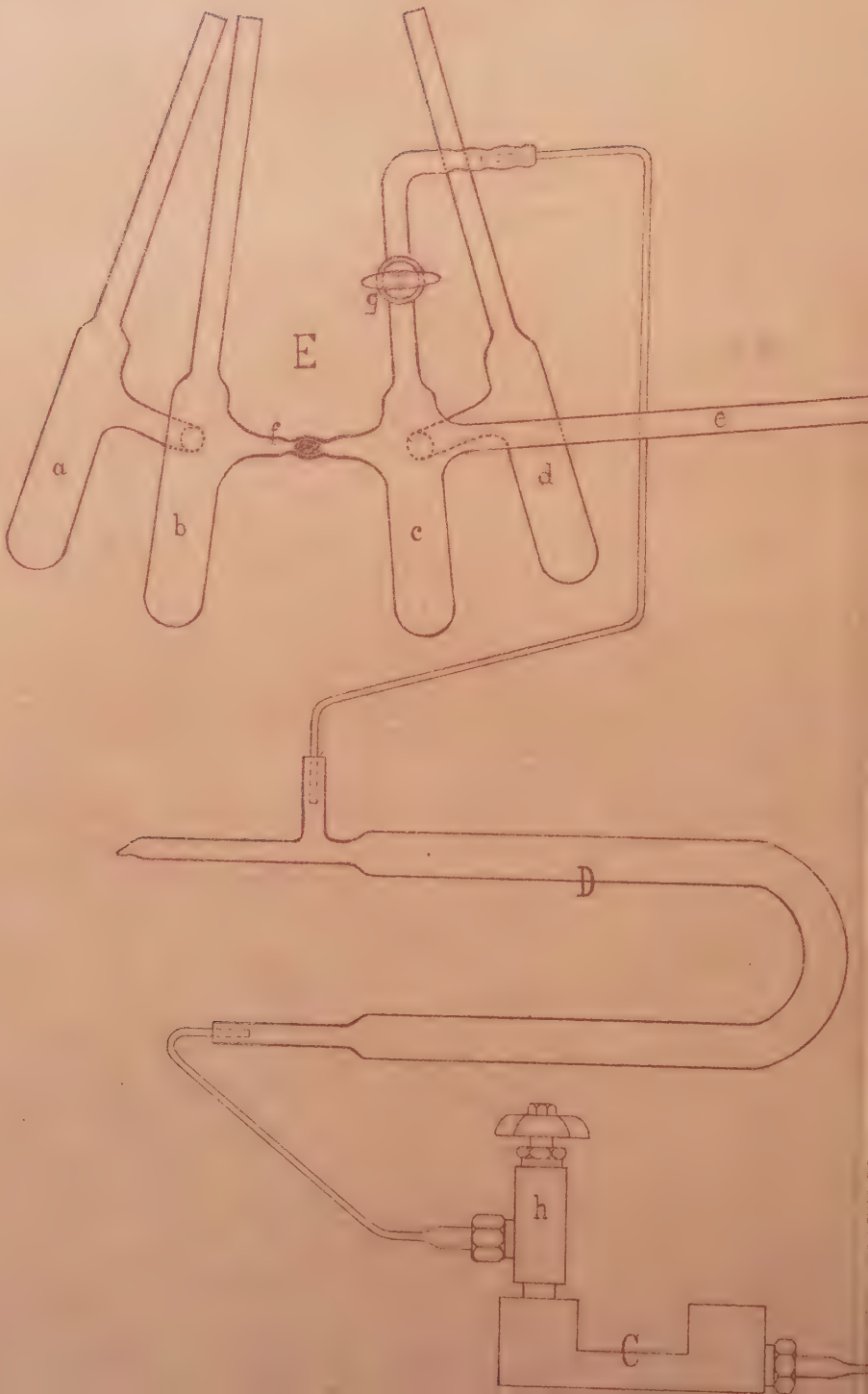
Das Kalium reagiert mit dem Methen unter heftiger Gasentwicklung, besonders schnell, wenn etwas umgeschüttelt wird, und es resultiert schließlich eine orangerote Lösung. Der durch die Wasserstoffentwicklung entstandene Ueberdruck wird durch Hahn k herausgelassen, die Lösung des Kaliumsalzes durch Neigen des Apparates und Kühlen von c oder d durch das Asbestfilter f filtriert und aus c quantitativ zu dem in d befindlichen Ammoniakat übergegossen. Der Schenkel b wird mehrmals mit flüssigem Ammoniak, das durch Kühlen des Schenkels in demselben kondensiert worden ist, ausgespült und die Ammoniaklösungen in d vereinigt. Während des Kühlens von b erwärmt man mit der Hand oder lauwarmem Wasser den Schenkel d, damit die in diesem befindliche Lösung in lebhaftes Sieden gerät und die Agentien gut miteinander in Berührung kommen.

Nach Beendigung des doppelten Umsatzes wird die Lösung abdekantiert und nach b filtriert. Ist das Hauptreaktionsprodukt unlöslich, so wird dieses gründlich mittels flüssigem Ammoniak extrahiert; zu diesem Zwecke wird über dem Reaktionsgemisch Ammoniak verdichtet, letzteres durch schwaches Erwärmen von d und Kühlen von b zum Sieden gebracht (vgl. oben) und nach dem Absitzen des unlöslichen Produktes abdekantiert; diese Operation wird mehrmals ausgeführt. Ist das Hauptreaktionsprodukt löslich, so wird seine Lösung nur abdekantiert und durch f filtriert.

Hierauf werden die Hähne g und h vollständig, Hahn k nur wenig geöffnet und wenn alles Ammoniak verdampft ist, die oberen, zugeschmolzenen Enden der Schenkel b und d abgesprengt. Hierauf wird schnell in den Schenkel, der das Hauptreaktionsprodukt enthält, ein dünnes Glasrohr möglichst tief eingeführt, der andere

---

[1]) Das Kaliumröhrchen muß vollständig vom Ammoniak bedeckt sein; die Gesamtmenge des Ammoniaks darf einen Schenkel nur soweit anfüllen, daß noch ein Umschütteln möglich ist, ohne daß etwas in den Nachbarschenkel überfließt.


E
g
a
b
f
c
d
e
D
h
C

ca. 1:4

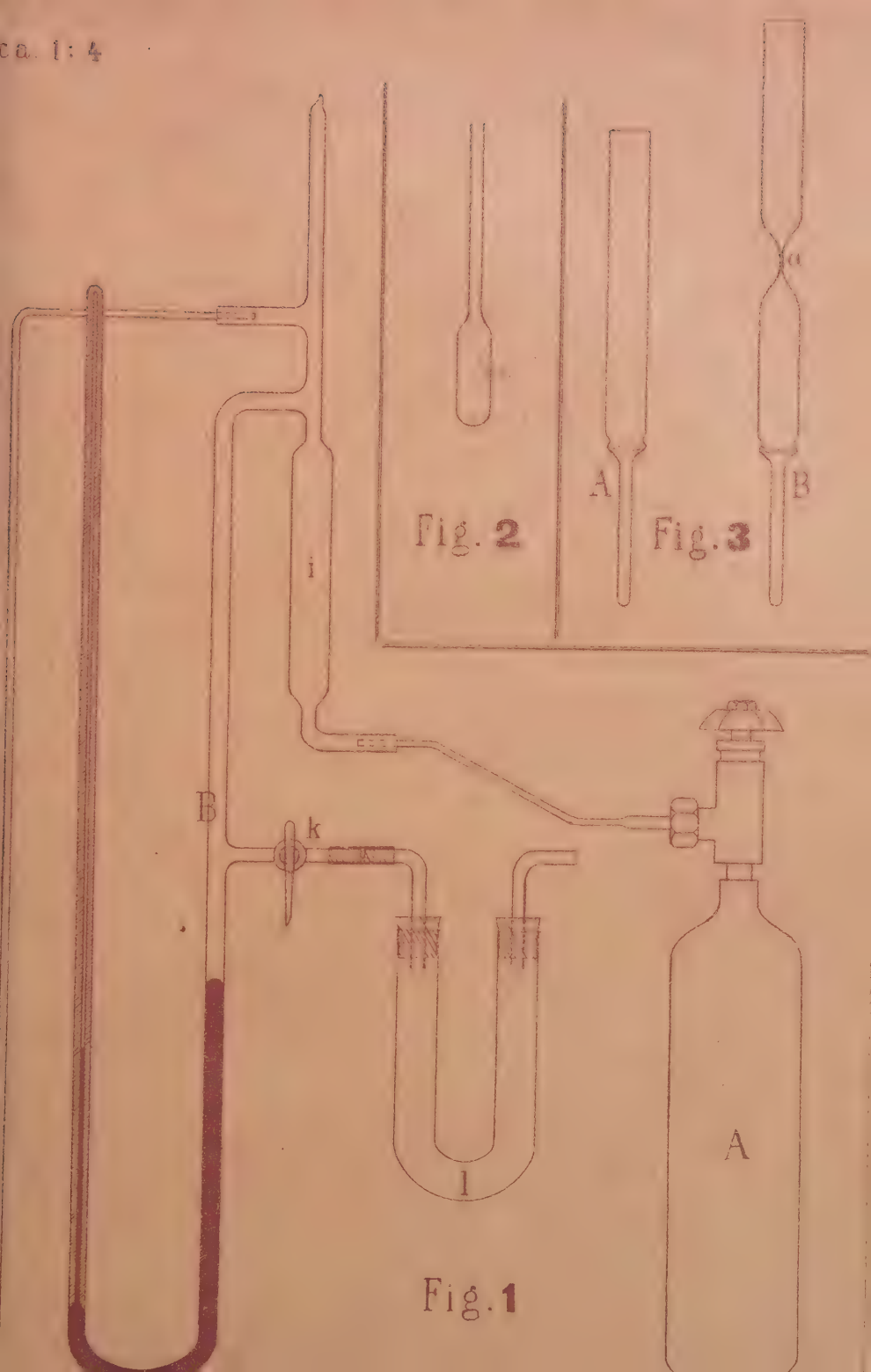


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Maßstab ca. 1 : 2

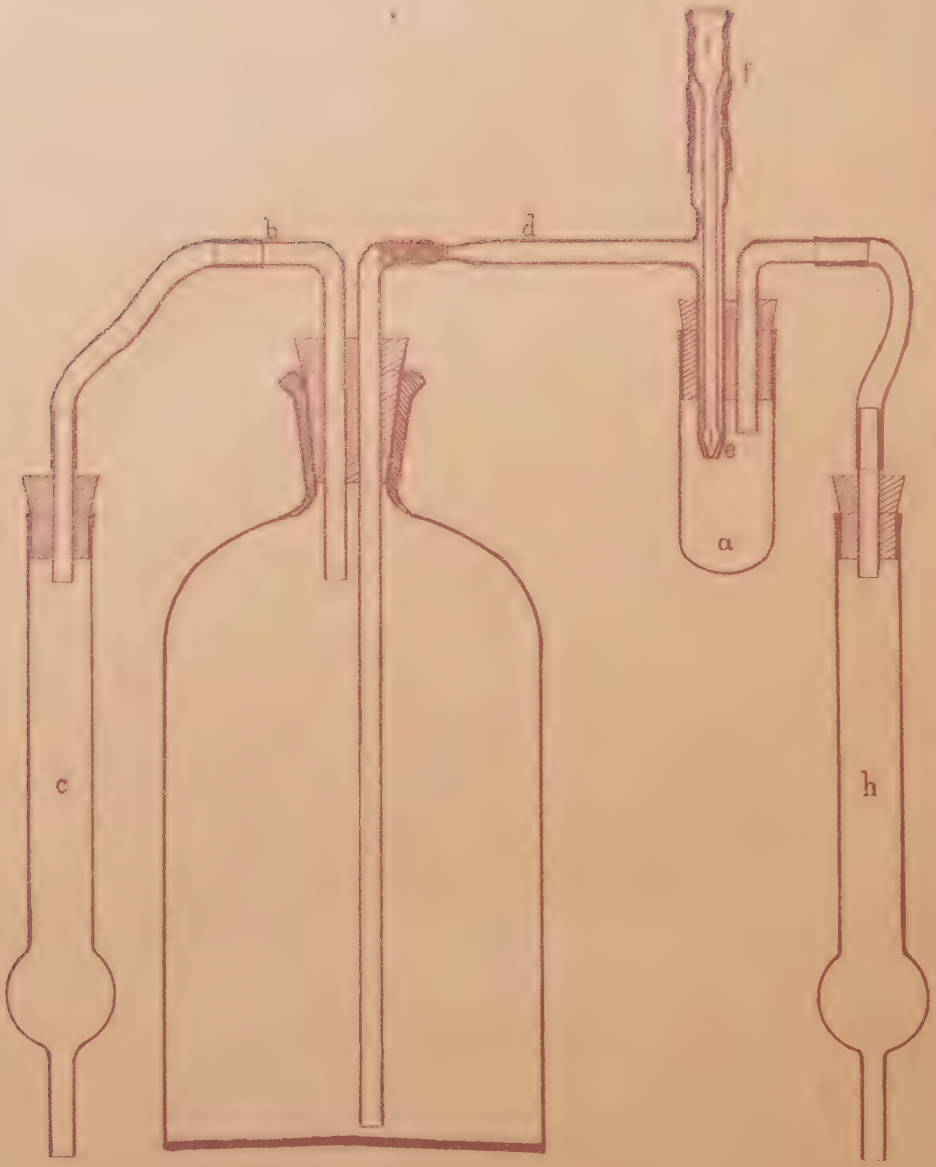


Fig. 4

Maßstab ca. 1:5

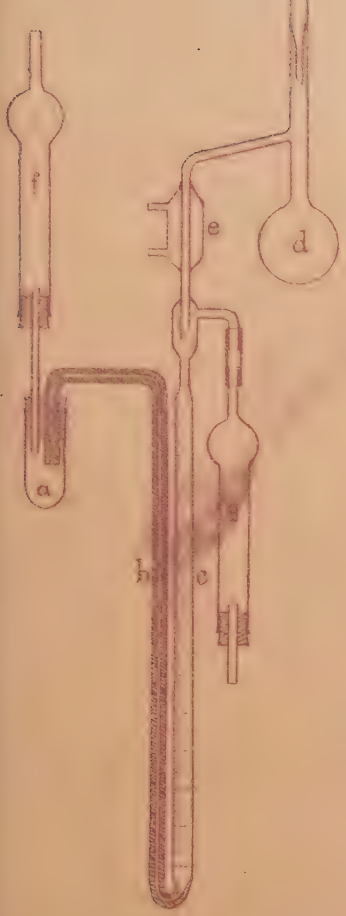


Fig. 5

Fig. 6

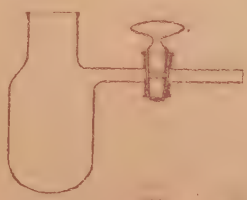


Fig. 7

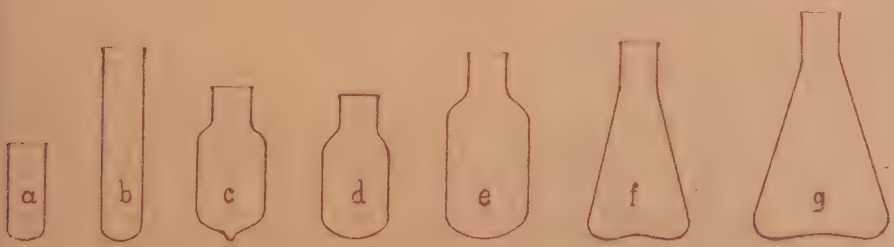
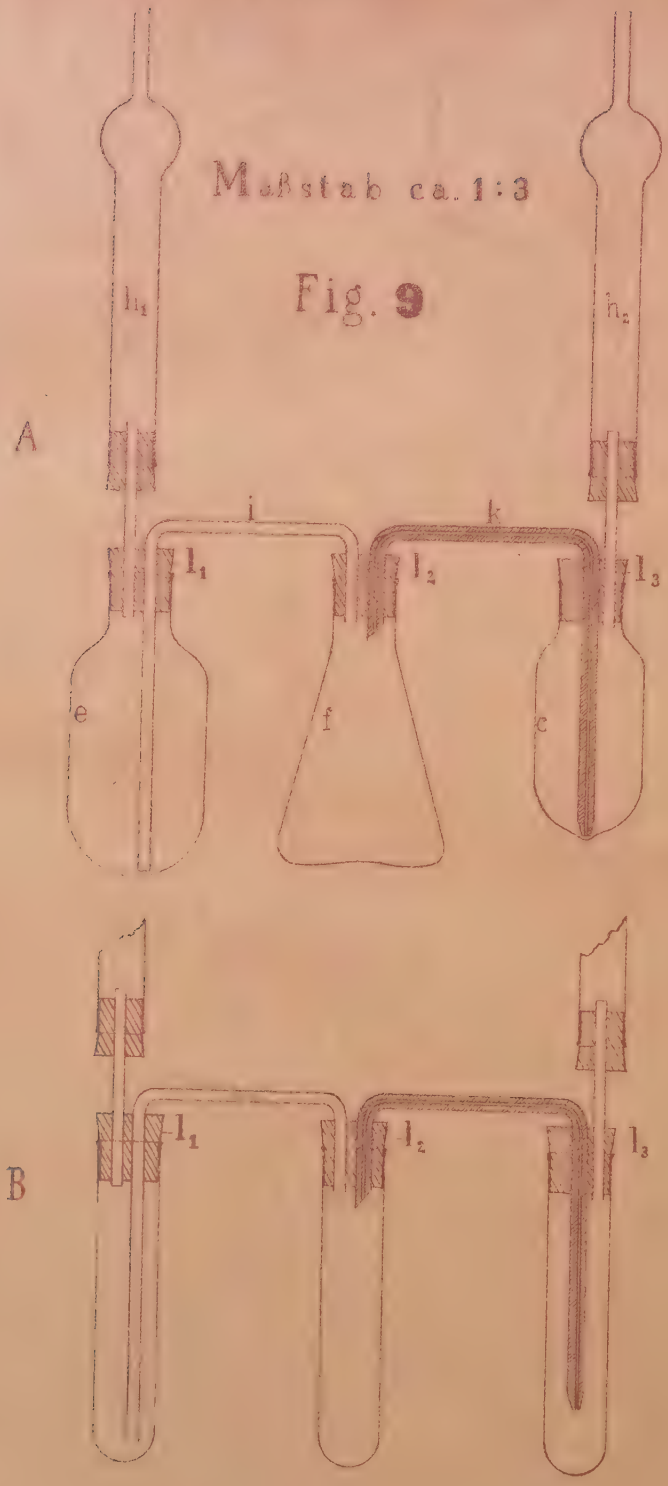


Fig. 8

Maßstab ca. 1:3

Fig. 9



Maßstab ca. 1:5

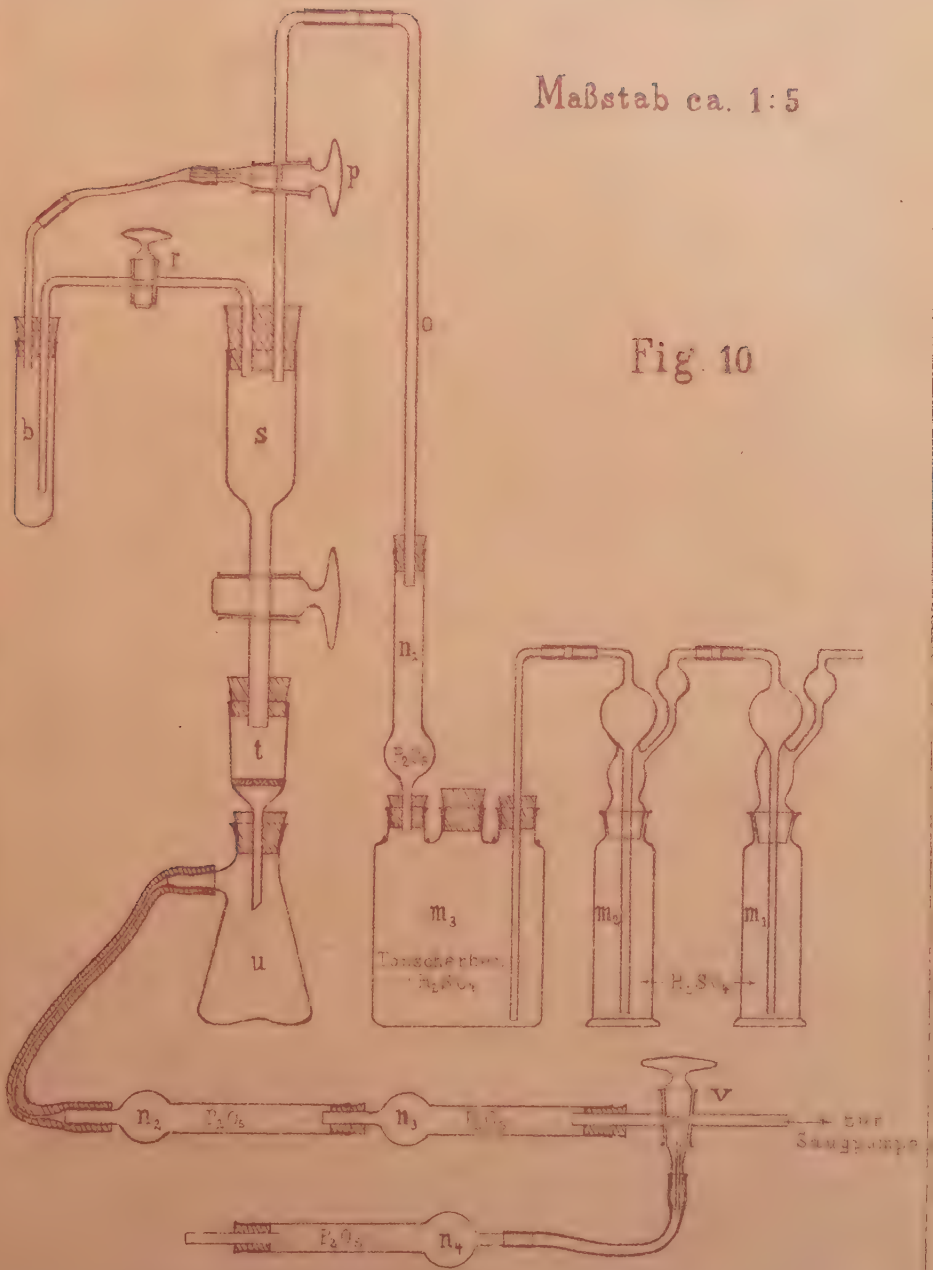


Fig. 10

Maßstab ca. 1:3

Fig. 11

Schenkel mit einem Phosphorpentoxyd-Rohr versehen und durch das Glasrohr bezw. durch die ganze Reaktionsapparatur solange trockener Stickstoff geleitet, bis sämtliches Ammoniak verdrängt ist.

Die Weiterbehandlung der Reaktionsprodukte wird jeweils bei den einzelnen Versuchen angegeben.

3 Beschreibung der Versuche.

Kaliumverbindung des Bis-(α-methyl-β-indyl)-methens. $K(C_{19}H_{15}N_2)$.

Die Kaliumverbindung wurde, wie auf Seite 23 beschrieben, unter Anwendung eines Ueberschusses an Methen [1]) dargestellt. Das Reaktionsprodukt bildete eine überaus luftempfindliche, orangerote, kristalline Masse mit bläulichem Oberflächenglanz. Zur Reinigung wurde es unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß in einer Stickstoffatmosphäre [2]) aus seiner Pyridinlösung mittels Benzol [3]) ausgefällt. Zu diesem Zweck wurde an dem Apparat, Fig. 9 [4]), das Rohr k durch ein gewöhnliches Glasrohr ersetzt, in welches als Filtermasse etwas Glaswolle hineingeschoben worden war. Die Handhabung des Apparates war ungefähr ebenso, wie auf Seite 31 beschrieben. Die Kaliumverbindung wurde in c gelöst, die tief-orangerote Lösung mittels Stickstoff durch das Glaswollfilter in f gedrückt und die erforderliche Menge absoluten Benzols ebenfalls mittels Stickstoff aus e langsam in f gedrückt. Es fiel ein hell-orangeroter Niederschlag aus; dieser wurde im Filtrationsapparat, Fig. 10 [5]), unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert, mit absolutem Benzol gewaschen und im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet. Die Verbindung hält hartnäckig Pyridin fest, das im Hochvakuum bei ca. 60° entfernt werden kann.

---

[1]) Ueber Darstellung und Reinigung des Bis-(α-methyl-β-indyl)-methens s. Anmerkung [1]) Seite 45.

[2]) Bei Einwirkung von Kohlensäure auf die Pyridinlösung fällt sofort ein gelber Niederschlag aus; dieser besteht wahrscheinlich aus dem Kaliumsalz der Bis-(α-methyl-β-indyl)-methen-N-carbonsäure analog der bekannten Kolbe schen Synthese. Vgl. auch die Darstellung von Indolcarbonsäure aus Indolnatrium: **R. Weißgerber,** B. **43,** 3526.

[3]) Das Methen wird aus seiner Lösung in Pyridin durch Benzol nicht ausgefällt.

[4]) Vgl. die Beschreibung der Apparatur, Fig. 9, auf Seite 31.

[5]) Beschreibung auf Seite 31.

Zur Analyse wurde die Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, wodurch sofortige Zersetzung in Kaliumsulfat und das Sulfat der Base eintrat. Durch Zugabe von wässrigem Ammoniak wurde die Base selbst abgeschieden; letztere wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Fitrat das Kalium als Kaliumsulfat bestimmt.

0,1115 g Sbst.: 0,0310 g K_2SO_4.

$K(C_{19}H_{15}N_2)$. Ber. K 12,60. Gef. K 12,48.

Kupferverbindung des Bis-(α-methyl-β-indyl)-methens. $Cu(C_{19}H_{15}N_2)$.

Einwirkung von Cuprobromid auf die Kaliumverbindung des Bis-(α-methyl-β-indyl)-methens. Die Kupferverbindung schied sich aus der Reaktionslösung schlecht ab und konnte nicht einwandfrei isoliert werden; außerdem ist das Ammoniakat von Cuprobromid in flüssigem Ammoniak unlöslich und läßt sich daher äußerst schwer quantitativ umsetzen. Aus diesen Gründen wurde bei dem nächsten Versuch von Cuprojodid ausgegangen, dessen Ammoniakat leicht löslich ist.

Einwirkung von Cuprojodid auf die Kaliumverbindung des Bis-(α-methyl-β-indyl)-methens. Aus 3,83 g Methen (1.1 Mol) und 0.5 g Kalium (1 Mol) wurde das Kaliumsalz hergestellt und dessen Lösung zu der farblosen Lösung von 2,436 g Cuprojodid [1]) (1 Mol) hinzugegeben. Es schied sich sofort ein violettbraunes, in Ammoniak sehr schwer lösliches Produkt aus. Dasselbe wurde gut mit flüssigem Ammoniak ausgewaschen, nach dem Verdampfen des Ammoniaks zur Reinigung mit warmem Pyridin behandelt und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Die hauptsächlichsten Eigenschaften sind aus der Tabelle auf Seite 14 ersichtlich. Erwähnt sei hier noch, daß die Verbindung höchstwahrscheinlich einer Alkylierung unter Eliminierung des Kupfers zugänglich ist [2]); wird sie nämlich in einer luftleer gemachten Ampulle mit Methyljodid erhitzt, so färbt sie sich bei 70° hell-braun und bei höherer Temperatur dunkelviolettstichig-braunrot. Auch durch mehrstündiges Erhitzen auf 180° mit Brombenzol im zugeschmolzenen Rohr wird der Körper in ein hell-braunes Produkt verwandelt.

[1]) Das Cuprojodid wurde aus Kaliumjodid und Kupfersulfat bei Gegenwart von schwefliger Säure hergestellt und bei ca. 300° im Hochvakuum in einer Kohlendioxydatmosphäre getrocknet.

[2]) Eine Alkylierung des Methens selbst ist nach allen bekannten Methoden nicht möglich; vgl. Diss. **Sehrbundt,** Darmstadt.

4,242 mg Sbst.: 0,315 ccm N (20; 726 mm).
5,568 mg Sbst.: 1,33 mg CuO.
$Cu(C_{19}H_{15}N_2)$. Ber. Cu 18,99; N 8,37.
Gef. Cu 19,06; N 8,26.

Regeneration von Bis-(α-methyl-β-indyl)-methen aus der Kupferverbindung. 0,1583 g Substanz wurden mit 10 ccm konzentrierter Ameisensäure übergossen und in gut verschlossenem Gefäß eine Woche stehen gelassen. Die zunächst entstandene, braune Suspension (in der Durchsicht rot, im auffallenden Licht grüner Schimmer) setzte sich nach drei Tagen ab, die orangerote Lösung färbte sich immer intensiver, und ungelöst blieb schließlich eine geringe Menge eines braunen Niederschlages, von dem abfiltriert wurde. Er färbte sich an der Luft intensiv grün und bestand wahrscheinlich aus Cuproformiat. In diesem Niederschlag ist fast sämtliches Kupfer (0,0259 g) der angewandten Kupferverbindung enthalten. Die Ameisensäurelösung wurde nach dem Verdünnen ammoniakalisch gemacht. Der orangegelbe Niederschlag wurde durch einen Porzellansintertiegel filtriert und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 0,1280 g; Schmp. 232°; Misch-Schmp. mit dem Methen 232°.

Ber. Methen 81,3%. Gef. Methen 80,86%.

Einwirkung von Cuprichlorid auf die Kaliumverbindung des Bis-(α-methyl-β-indyl)-methens. Die erhaltene Kupferverbindung war in flüssigem Ammoniak unlöslich und ließ sich daher nicht von dem nebenbei entstandenen Kaliumchlorid trennen.

Einwirkung von Tetrammin-cuprinitrat auf die Kaliumverbindung des Bis-(α-methyl-β-indyl)-methens. Aus 3,45 g Methen (2,16 Mol) und 0,45 g Kalium (2 Mol) wurde die Kaliumverbindung hergestellt und deren Lösung zu der blauvioletten Lösung von 1,49 g Tetrammin-cuprinitrat (1 Mol) gegeben. Aus dem resultierenden dunkel-braunen, undurchsichtigen Reaktionsgemisch schied sich allmählich ein brauner, grünschillernder Niederschlag ab. Nach 12 Stunden wurde, wie auf Seite 24 beschrieben, das unlösliche Produkt (I) von dem löslichen Produkt (II) getrennt.

Produkt I. Ausbeute 1,7 g = 88% der Theorie. Dunkelbraune Kriställchen mit grünem Oberflächenglanz und violettrotem Strich auf Ton. Nach dem Zerreiben war die Farbe dieselbe wie bei der nach den anderen Methoden dargestellten Kupferverbindung. Auch in chemischer Beziehung ließen sich keine Unterschiede feststellen (vgl. Tabelle Seite 14). Die Analysenwerte kommen den Kunz-

schen näher, und es ist wohl anzunehmen, daß sich die Verbindung aus Cuprisalzen nicht im analysenreinen Zustande gewinnen läßt.

0,0990 g Sbst.: 0,0224 g CuO.
$Cu(C_{19}H_{15}N_2)$. Ber. Cu 18,99. Gef. Cu 18,08.

Produkt II, dunkel-braun gefärbt, war ein Gemisch von einer organischen Verbindung und Kaliumnitrat; erstere wurde mit Alkohol in der Kälte herausgelöst und die alkoholische Lösung abgedampft. Der Rückstand war in Toluol fast unlöslich, in Chloroform sehr schwer löslich, in Alkohol und Aceton mit dunkel-roter Farbe leicht löslich, ließ sich aus den Lösungen mittels Wasser, Ligroin oder Toluol flockig ausfällen und bildete in der alkoholischen Lösung mit Schwefelsäure, Perchlorsäure und Pikrinsäure Salze, die sich mittels Wasser in dunkel-rotbraunen Flocken ausfällen ließen. Diese Eigenschaften beweisen, daß Produkt II nicht mit dem angewandten Methen identisch sein kann.

II. Additionsverbindungen.

1. Allgemeines über Apparaturen, Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien.

Sämtliche zur Verwendung gelangenden Gefäße und Apparaturen mußten vollständig von Feuchtigkeit befreit, die Ausgangsmaterialien und Lösungsmittel möglichst rein und ebenfalls absolut trocken sein.

Ueber Apparaturen und Gefäße. Die Gefäße wurden, soweit es möglich war, im Trockenschrank bei 110° getrocknet und zwecks Abkühlung in einen Exsikkator gelegt oder noch heiß mit einem offenen Phosphorpentoxyd-Rohr verschlossen; durch größere Apparaturen wurde mehrere Stunden lang ein scharf getrockneter Gasstrom geschickt oder ein trockener Luftstrom gesogen (mittels Wasserstrahlpumpe; vgl. Fig. 10).

Trocknen und Reinigen der Lösungsmittel. Benzol und Ligroin wurden mehrere Stunden lang am Rückflußkühler über wasserfreiem Aluminiumchlorid gekocht, nach Zugabe von frischem Aluminiumchlorid abdestilliert, mit Kalilauge und Wasser gewaschen, nach dem Vertrocknen mit Calciumchlorid noch einmal über Natrium (Benzol) bezw. festem Kaliumhydroxyd (Ligroin)

destilliert und über denselben Trockenmitteln in den Standflaschen aufbewahrt.

Chloroform wurde mehrmals mit konzentrierter Schwefelsäure, dann mit verdünnter Lauge und schließlich mit Wasser geschüttelt, über reinem Phosphorpentoxyd destilliert und über Calciumchlorid in dunklen Flaschen aufgefangen. Chloroform, das durch Einwirkung von Licht und Sauerstoff Zersetzungen erlitten hatte, wurde vor der eigentlichen Reinigung mit Kalilauge geschüttelt.

Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff wurden über Phosphorpentoxyd destilliert und über Chlorcalcium aufbewahrt.

Aufbewahrung und Abfüllung der Lösungsmittel. Zur Aufbewahrung der Lösungsmittel unter Feuchtigkeitsabschluß dienten Standflaschen mit einem besonderen, von mir entworfenen Ventil; die Einrichtung, die durch Fig. 4 veranschaulicht wird, bietet folgende Vorteile:

1. Die Entnahme des Lösungsmittels geschieht unter vollkommenem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit;
2. die Lösungsmittel werden während der Entnahme von dem in der Flasche befindlichen Trockenmittel filtriert.

Die Flasche trägt einen doppelt durchbohrten, verparaffinierten Korkstopfen; durch die eine Bohrung führt ein einfaches Glasrohr b, das mit einem Phosphorpentoxydrohr c verbunden ist; durch die andere Bohrung führt bis zum Boden der Flasche ein zur Entnahme des Lösungsmittels dienendes Rohr d, das als Filtermasse etwas Glaswolle enthält und an welchem das eigentliche Ventil angeschmolzen ist. Das verjüngte Ende e des Ventilrohres trägt einen innen eingeschliffenen Glasstöpsel i; dieser ist durch den Gummischlauch f so befestigt, daß er durch die Spannkraft des Gummis fest in e gedrückt wird. Am Ventil ist mittels Gummistopfens ein etwas Phosphorpentoxyd enthaltendes Schutzgefäß a (vgl. Fig. 8) befestigt; h ist ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Trockenrohr.

Soll nun etwas Lösungsmittel der Flasche entnommen werden, so entfernt man das Schutzgefäß a und befestigt statt dessen schnell ein Normalgefäß [1]), Fig. 8 c bis g; dann bläst man mit dem Munde durch das Phosphorpentoxyd-Rohr c, öffnet gleichzeitig das Ventil durch Emporziehen des Stöpsels i und läßt das Lösungsmittel nach Bedarf überfließen.

---

[1]) Sehr vorteilhaft war die Verwendung einer nach dem Bedarf sich richtenden Menge von Normalgefäßen, d. h. Gefäße verschiedener Form und Größe, aber alle mit demselben Halsdurchmesser und für die Apparaturen Fig. 4, 5, 9 und 10 passend; letztere waren überall dort, wo Gefäße gewechselt wurden, mit Gummistopfen gleicher Größe versehen. Die von mir benutzten Gefäße werden durch Fig. 8 veranschaulicht.

Ueber Ausgangsmaterialien. Zur Aufbewahrung und Entnahme des Zinntetrachlorids diente die in Fig. 5 dargestellte Bürette, die in einfacherer Ausführung (ohne Destillationsvorrichtung) zuerst von **Hieber** [1]) angewandt wurde. Die eigentliche Bürette ist ein U-Rohr, dessen linker Schenkel b aus einem am Ende zweimal rechtwinklig umgebogenen Kapillarrohr besteht und dessen rechter Schenkel c ca. 10 mm weit und so kalibriert ist, daß noch eine Ablesung von 0,05 ccm direkt möglich ist. An c ist ein 50 ccm fassender Fraktionskolben d mit dem Kühler e angeschmolzen; f und g sind Phosphorpentoxyd-Rohre, a ist ein mit etwas Phosphorpentoxyd beschicktes Schutzgefäß, das zwecks Zinntetrachlorid-Entnahme abgenommen unrd danach wieder befestigt wird.

Nach dem Trocknen der Apparatur wird der Fraktionskolben mit Zinntetrachlorid gefüllt, schnell wieder verschlossen und die Bürette c volldestilliert. Durch Blasen mit dem Munde durch g drückt man je nach Bedarf Zinntetrachlorid in ein mit etwas Lösungsmittel versehenes Reaktionsgefäß, Fig. 7 oder Fig. 8.

Sämtliche Ausgangsmaterialien wurden, soweit sie fest waren, fein zerrieben im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

2. Allgemeines über die Darstellung der Additionsverbindungen.

a) Darstellung der Zinntetrachloridverbindungen. Methode A. Eine beliebige, nicht zu große Menge des Indolkörpers wird in einen trockenen, kleinen Erlenmeyerkolben gefüllt, die zur Lösung erforderliche Menge Lösungsmittel hinzugegeben und der Kolben schnell mit einem Gummistopfen verschlossen.

In das Reaktionsgefäß Fig. 7 wird auf die beschriebene Weise etwas Lösungsmittel und etwas mehr als die berechnete Menge Zinntetrachlorid abgefüllt, das Gefäß nach Abnahme von der Bürette sofort mit einem Gummistopfen verschlossen und sein seitlicher Hahn mit einem Phosphorpentoxydrohr versehen. Hierauf kühlt man mit geöffnetem Hahne und gibt unter Umschütteln rasch die ebenfalls gekühlte Indollösung zu dem Zinntetrachlorid. Dann wird der Stopfen mit Paraffin abgedichtet, das Reaktionsgefäß unter Zwischenschaltung zweier Phosphorpentoxyd-Rohre an der Wasserstrahlpumpe angeschlossen und so lange evakuiert, bis das Lösungsmittel und überschüssige Zinntetrachlorid abgedampft ist.

Methode B. Nach dieser Methode wird die Additionsverbindung nicht durch Abdampfen im Vakuum vom Lösungsmittel und überschüssigem Zinnhalogenid befreit, sondern in dem Filtrations-

[2]) A. **439**, 115 (1924).

apparat Fig. 10 abfiltriert, gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Das Zinntetrachlorid wird wie bei Methode A der Bürette Fig. 5 entnommen.

Das Zusammengeben der Reaktionslösungen wird in der kleinen Apparatur Fig. 9 vollzogen; die Einrichtung geht ohne weiteres aus der Zeichnung hervor. Die Gefäße e, f und c besitzen Normalhals, h_1 und h_2 sind Phosphorpentoxyd-Rohre, i ist ein gewöhnliches Glasrohr, k ein Kapillarrohr, das von der warzenförmigen Ausbeulung am Boden des Gefäßes c zum Gefäß f führt. Vor Benutzung der Apparatur werden e, f und c durch Phosphorpentoxyd enthaltende Schutzgefäße (vgl. Fig 8a und b) ersetzt: Fig. 9 B.

Zur eigentlichen Herstellung der Verbindungen verfährt man folgendermaßen: Man trocknet die Reaktionsapparatur Fig. 9 B und die Filtrationsvorrichtung Fig. 10 durch mehrstündiges Hindurchsaugen von trockner Luft. Hierauf stellt man sich in einem Gefäß Fig. 8 f die Lösung des Indolkörpers, in einem Gefäß Fig. 8 c die Zinntetrachloridlösung her, befestigt 8 f am Stopfen 1_2 und 8 c am Stopfen 1_3 der Apparatur Fig. 9 B. Nachdem man nun beide Reaktionslösungen gekühlt hat, drückt man die Zinntetrachloridlösung durch Kapillarrohr k unter Umschwenken tropfenweise und möglichst quantitativ in die Lösung der Indolkomponente. Fällt gar kein oder zu wenig Niederschlag aus, so füllt man ein Gefäß Fig. 8 e mit trockenem Ligroin, bringt es an die Apparatur Fig. 9 B am Stopfen 1_1 an, kühlt und drückt nun das Ligroin in Gefäß f. Jetzt schließt man am Filtrationsapparat Fig. 10 den Hahn r, ersetzt das Schutzgefäß b durch ein Gefäß Fig. 8 d, das man vorher unter Feuchtigkeitsabschluß mit einem zum Auswaschen dienenden Lösungsmittel gefüllt hat, gießt möglichst schnell die Reaktionsmischung aus Gefäß f in den Hahntrichter s, stellt den Dreiweghahn p so, daß die Rohrleitung o mit s direkt in Verbindung steht und saugt mit der Wasserstrahlpumpe (Hineindrücken von Luft durch m_1 mit dem Munde führt häufig ebenfalls zum Ziel). Sobald die Luft zu stürmisch durch die Waschflaschen m_1, m_2, m_3 streicht, stellt man schnell den Dreiweghahn v so, daß die Verbindung n_3 n_4 besteht und ein Ausgleich des Unterdrucks in der Apparatur mit dem äußeren Atmosphärendruck entsteht; die Pumpe läßt man weiterlaufen. Durch entsprechende Stellung der Hähne saugt man nun etwas Auswaschflüssigkeit in s und nach weiterer Umstellung durch den in der Nutsche t befindlichen Niederschlag so lange, bis wieder die Luft zu schnell durch die Waschflaschen streicht. Letztere Auswaschoperation wiederholt man noch mehrmals, bringt dann die das reine Reaktionsprodukt enthaltende Nutsche direkt in einen Phosphorpentoxyd enthaltenden Exsikkator von der in Fig. 6 dargestellten Form und evakuiert.

b) Die Darstellung der Zinntetrabromid-, Titantetrachlorid- und Aluminiumbromid-Verbindungen geschieht nach den für die Zinntetrachloridverbindungen beschriebenen Methoden, am besten nach Methode B. Einzelheiten über die Gewinnung der Zinntetrabromidverbindungen nach Methode A sind bei den einzelnen Versuchen angegeben.

3. Analysenmethoden.

Zur quantitativen Bestimmung des Zinn- und Halogengehalts der Additionsverbindungen wurden folgende Wege eingeschlagen:

Methode I. 0,3 bis 0,7 g Substanz wurden in einer Lösung von ca. 300 ccm Wasser, 5 g Ammoniumnitrat und 5 ccm konzentrierter Salpetersäure einen halben Tag auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Hierbei trat Zersetzung ein und Metazinnsäure schied sich ab. Letztere wurde samt der abgeschiedenen, meist verharzten, organischen Komponente abfiltriert, mit salpetersaurem, ammoniumnitrathaltigem Wasser gewaschen, nach dem Trocknen wie üblich verascht und das Zinn als Zinndioxyd bestimmt. War das Filtrat klar und farblos, so konnte in diesem das Halogen mittels Silbernitrat gefällt und direkt als Halogensilber bestimmt werden. Enthielt aber das Filtrat noch organische Substanzen (eventuell an der Färbung erkennbar), so fiel das Halogensilber stark verunreinigt aus; die Analyse wurde in diesem Falle folgendermaßen ausgeführt:

Methode 1a. Das Zinn wurde, wie unter I beschrieben, als Zinndioxyd bestimmt und das Halogen im Filtrat vom Zinnniederschlage mittels Silbernitrat gefällt. Das Halogensilber wurde durch ein gewöhnliches Filter filtriert, zuerst mit heißem, salpetersaurem Wasser, dann mit destilliertem Wasser gewaschen, noch in feuchtem Zustande mit möglichst wenig heißer Cyankaliumlösung (5 g KCN auf 20 ccm H_2O) vom Filter heruntergelöst und letzteres mit heißem Wasser ausgewaschen. Aus der erhaltenen Cyankaliumlösung wurde das Silber elektrolytisch an einer Netzelektrode abgeschieden und die gefundene Silbermenge auf das Halogen berechnet.

Methode II. Die Substanz wurde im Platintiegel mit einem Gemisch von 5 Tl. Soda und 2 Tl. Salpeter verrührt und vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt. Längeres oder zu starkes Schmelzen ist ungünstig, weil in diesen Fällen das erhaltene Zinndioxyd von merklichen Mengen Platin verunreinigt wird. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Salpetersäure unter Anwendung von Lakmus als

Indikator schwach angesäuert und eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die Analyse wurde nach Methode I zu Ende geführt.

Bei Additionsverbindungen, die flüchtig sind, läßt sich Methode II nicht anwenden.

4. Beschreibung der Versuche

a) Einwirkung von Indol auf Zinntetrachlorid.

I) $(C_8H_7N)_2 . SnCl_4$. II) $(C_8H_7N)_3 . (SnCl_4)_2$.

I) $(C_8H_7N)_2 . SnCl_4$.

Darstellung nach Methode A in Chloroform. Eine mit Kältemischung gekühlte Lösung von 0,5 g Indol (2 Mol) in Chloroform wurde schnell in eine ebenfalls gekühlte Lösung von 0.4 ccm Zinntetrachlorid (1,6 Mol) in Chloroform hineingegeben. Es schieden sich rotviolette Kristalle ab. Das Reaktionsgefäß wurde sofort an der Wasserstrahlpumpe angeschlossen und ca. ½ Tag evakuiert. Während dieser Zeit färbte sich das Reaktionsprodukt zuerst braun, dann rotbraun. Die rotbraunen Kristalle zerflossen an feuchter Luft sehr schnell zu einem dunkel-roten Syrup.

Analyse: Das Zinn wurde nach Methode I, das Chlor nach bekannter Methode als AgCl im Porzellantiegel bestimmt.

0,3089 g Sbst.: 0,0895 g SnO_2; 0,3406 g AgCl.

2 $(C_8H_7N) . 1\,SnCl_4$. Ber. Sn 24,00. Gef. Sn 22,82;

Gef. Sn : Cl = 1 : 4,00.

Der obige Versuch war nicht zu wiederholen, die später erhaltenen Additionsverbindungen waren dunkel-blau bis -blaugrün gefärbt. Daß hierbei nicht das Lösungsmittel entscheidend ist, geht aus den folgenden Versuchen hervor, bei denen die verschiedensten Medien verwandt wurden.

Darstellung nach Methode A in Schwefelkohlenstoff. 0,45 ccm Zinntetrachlorid (1,8 Mol) in Schwefelkohlenstoff wurden unter Eiskochsalz-Kühlung mit einer gut gekühlten Lösung von 0,5 g Indol (2 Mol) in Schwefelkohlenstoff versetzt. Im Moment des Zusammengebens schied sich ein gelber Niederschlag ab, der sich sofort dunkelblau färbte. Auch nach dem Abdampfen von Lösungsmittel und überschüssigem Zinntetrachlorid war das Reaktionsprodukt tief-blau gefärbt. Die Substanz taut bei 133°, zieht sich bei 144° zu einem dunkel-braunen Tropfen zusammen und ist bei 153° schwarzbraun durchgeschmolzen. An feuchter Luft färbt sie sich zuerst zinkgrün, dann gelbgrün.

Analyse: Nach denselben Methoden wie bei der vorigen Substanz.

0,3349 g Sbst.: 0,1024 g SnO_2; 0,3921 g AgCl.

$2(C_8H_7N).1\,SnCl_4$. Ber. Sn 24,00. Gef. Sn 24,08;

Gef. Sn : Cl = 1 : 4,02.

Regenerationsversuche.

1. Darstellung der Verbindung in Schwefelkohlenstoff; außer Indol konnte noch ein höher schmelzendes Produkt isoliert werden.

Das aus 8,8 g Indol (2 Mol) und 9.8 g Zinntetrachlorid (1 Mol) in Schwefelkohlenstoff erhaltene dunkelblaue Reaktionsprodukt wurde nach Methode B abfiltriert, in Aether aufgeschlämmt und in kalte, verdünnte Natronlauge unter Rühren eingetragen. Es trat sofort Zersetzung ein. Die aetherische Lösung, die zuerst fast farblos war, sich aber bald schwach braun färbte, wurde von der Natronlauge getrennt, mit Wasser gewaschen, filtriert und abgedampft. Als Rückstand blieb ein braunes, blau fluoreszierendes Oel, das Kristalle enthielt. Dieses wurde mit kaltem Benzol behandelt und das unlösliche Produkt (I) von der Lösung (Filtrat I) durch Filtration getrennt.

Produkt I war weiß, schwer in Benzol, leicht in Aether und Aceton löslich, begann bei 270 ° zu schmelzen und enthielt kein Chlor. Es wurde wegen seiner Schwerlöslichkeit in Benzol in einem kleinen Extraktionsapparat mit wenig heißem Benzol behandelt. In der Extraktionsflüssigkeit schied sich schon in der Hitze das Produkt I teilweise wieder ab, seine Menge nahm beim Abkühlen der benzolischen Lösung noch etwas zu, und es schmolz jetzt bei 295° unter Zersetzung (Braunfärbung).

Das braunrote, stark fluoreszierende Filtrat I wurde im Vakuum abgedampft und der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es ging, wie auf Grund von Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt nachgewiesen wurde, Indol über, und es blieb eine graubraune, einem Kunstharz ähnelnde, feste Masse zurück, die sich nicht vollständig in kaltem Benzol löste. Das in Benzol unlösliche Produkt war höchstwahrscheinlich identisch mit Produkt I, allerdings schmolz es etwas tiefer, nämlich bei 241—258° unter Zersetzung (Braunfärbung).

2. Darstellung nach Methode A in Chloroform; auch der folgende Versuch ergab, daß die Verbindung nicht nur unverändertes Indol enthält.

Die Additionsverbindung wurde unter Anwendung eines Ueberschusses an Zinntetrachlorid hergestellt und das Reaktionsgefäß ½ Tag bei ca. 50° evakuiert. Zwecks Regeneration wurde das blaue

Reaktionsprodukt in Aether aufgeschlämmt, gekühlt und durch Schütteln mit einem Gemisch von 5 T. verd. Natronlauge und 1 T. konzentr. Ammoniak zersetzt. Die rotbraune, hell-blauviolett fluoreszierende, ätherische Lösung wurde filtriert und im Vakuum abgedampft; es hinterblieb ein hell-rotbraunes, bei schwacher Erwärmung dünnflüssig werdendes Oel, in welchem sich allmählich (im Vakuum) Kristalle abschieden. Es löste sich sehr leicht in Benzol, und aus dieser Lösung wurde mit Ligroin ein Produkt in Form von schwachgelben Flocken abgeschieden. Dieses Produkt schmolz bei 71°, nach nochmaligem Umfällen aus der benzolischen Lösung mittels Ligroin bei 100,5°.

3. Darstellung in Tetrachlorkohlenstoff;[1]) der folgende Versuch soll zeigen, daß die Verbindung trotz längerem Stehen des Reaktionsgemisches das Indol zum größten Teil noch unverändert enthält.

7,7 g Indol (2 Mol) wurden mit 10,8 g Zinntetrachlorid (1,3 Mol) wie gewöhnlich in Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt, die endgültige Farbe des Reaktionsproduktes war wiederum dunkel-blaugrün. Das Reaktionsgemisch blieb eine Woche im Eisschrank stehen und wurde dann in Stickstoffatmosphäre mit einem Gemisch von Kalilauge und Ammoniak zersetzt. Der durch Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs erhaltene, zähflüssige, braune Rückstand wurde mit Petroläther extrahiert und dieser Prozeß quantitativ verfolgt; aus 5,8 g des Regenerationsproduktes wurden 4,0 g Indol gewonnen. Der Extraktionsrückstand war nicht mehr in Tetrachlorkohlenstoff und ebensowenig in Benzol vollständig löslich. Das in Benzol Unlösliche war in trockenem Zustande hell-ocker gefärbt, schmolz bei ca. 245—260°, verbrannte rückstandslos, wurde beim Reiben elektrisch und färbte sich am Licht dunkler. Das aus dem benzolischen Filtrat mit Ligroin ausgefällte Produkt war im trockenen Zustande schwach ocker gefärbt, schmolz bei 117—137° rotbraun unter geringer Zersetzung und verbrannte rückstandslos.

II) $(C_8H_7N)_3 . (SnCl_4)_2$.

Darstellung in flüssigem Schwefeldioxyd. Zur Darstellung der Additionsverbindung unter Anwendung von flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel eignete sich sehr gut die aus Fig. 11 ersichtliche Apparatur. Das Reaktionsgefäß A (s. Fig. 7) steht einerseits mit der Zinntetrachlorid-Bürette B (s. Fig. 5), andererseits mit einem weiten, mit Tubus versehenen Reagenzglas C in Verbin-

[1]) Zu diesem Versuch wurde frisch aus Ligroin umkristallisiertes Indol verwandt, um festzustellen, ob die dunkle Färbung von einer geringen Verunreinigung des Ausgangsmaterials stammt.

dung; die Trockenröhren a und a_1 sind mit Phosphorpentoxyd gefüllt, die Kolben b und b_1 enthalten Natronlauge.

Nach dem Trocknen der Apparatur mit Hilfe eines Stickstoffstromes (vgl. S. 28) wurden die Hähne c und d geschlossen, das Reagenzglas C mit einer guten Kältemischung gekühlt und durch das dünne, unten ausgezogene Rohr e trocknes Schwefeldioxyd eingeleitet. Nachdem sich ca. 20 ccm flüssiges Schwefeldioxyd angesammelt hatten, wurde das Reaktionsgefäß A gekühlt, Hahn f geschlossen, die Hähne c und d geöffnet, die Hälfte von dem flüssigen Schwefeldioxyd in A gedrückt und nach entsprechender Umstellung der Hähne 0,8 ccm Zinntetrachlorid (3,2 Mol) ebenfalls in A gedrückt. Hierauf wurden 0,5 g Indol (2 Mol) durch den Tubus g in C gebracht und nach nochmaliger Umstellung der Hähne die rotbraune Indollösung zu der Zinntetrachloridlösung gegeben. Es entstand ein gelber Niederschlag, der schnell in einen rotbraun gefärbten überging. Das Reaktionsgefäß wurde 1½ Tag bei 50—70° evakuiert; hierbei färbte sich die Verbindung olive und schließlich grünstichig schwarz. Der Schmelzpunkt lag bei 109°.

Analyse nach Methode Ia:

0,5348 g Sbst.: 0,1834 g SnO_2; 0,5207 g Ag.

$3\,(C_8H_7N)\,.\,2\,(SnCl_4)$. Ber. Sn 27,22. Gef. Sn 27,01;

Gef. Sn : Cl = 1 : 3,97.

Die Regeneration verlief mit denselben Ergebnissen wie bei Regenerationsversuch 2 auf Seite 34, nur lag der Schmelzpunkt der aus der benzolischen Lösung des Aetherrückstandes mit Ligroin ausgefüllten Flocken nach der ersten Fällung bei 110—130°.

b) Einwirkung von Indol auf Zinntetrabromid.

I) $(C_8H_7N)_3\,.\,SnBr_4$ II) $(C_8H_7N)_5\,.\,SnBr_4$.

Zur Herstellung der Indol-zinntetrabromid-Verbindung wurde mit den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und Benzol gearbeitet. Die Reaktionslösung war jedesmal dunkel-orangerot gefärbt, enthielt aber immer nur ganz geringe Mengen eines gelben Niederschlages. Die Additionsverbindung war in den genannten Lösungsmitteln derartig leicht löslich, sodaß man sie sogar mittels Ligroin nicht in befriedigender Weise ausfällen konnte.

I) $(C_8H_7N)_3\,.\,SnBr_4$.

Darstellung nach Methode A in Chloroform. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum bis zur breiigen Konsistenz ein-

geengt, der Brei zwischen zwei getrockneten Tonplatten gepreßt in einen Exsikkator gebracht und letzterer nach einer halben Stunde[1]) evakuiert. Das trockene Reaktionsprodukt war gelb.

Analyse nach Methode II:

0,2000 g Sbst.: 0,0388 g SnO_2; 0,2016 g AgBr.

$3\,(C_8H_7N)\,.\,1\,SnBr_4$. Ber. Sn 15,03. Gef. Sn 15,28;

Gef. Sn : Br = 1 : 4,17.

II) $(C_8H_7N)_5\,.\,SnBr_4$.

7,7 g Indol (2 Mol) wurden nicht vollständig gelöst, sondern in Toluol zu einem dünnen Brei aufgeschlämmt und unter Eiskochsalz-Kühlung mit einer konzentrierten Lösung von 15,4 g Zinntetrabromid (1,07 Mol) in Toluol[2]) versetzt. Die Indollösung wurde dunkelorangerot, und auch das ungelöste Indol setzte sich allmählich mit dem Zinntetrabromid um; zu gleicher Zeit änderte sich die Farbe. Das Reaktionsgemisch blieb 18 Stunden bei 0° stehen und hatte sich nach dieser Zeit in einen dunkel-grünen[3]) Brei verwandelt. Letzterer wurde zwischen Tonplatten gepreßt, im Vakuumexsikkator getrocknet[4]). Ausbeute 7,1 g; grünes Pulver; färbt sich an feuchter Luft braun; Taup. 85°; Schmp. 105—110° (dunkel-rotbraun); unlöslich in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; löslich in Nitromethan (aus der braunen Lösung fällt mit Benzol ein hell-brauner, flockiger Niederschlag aus); löslich unter Zersetzung in Aceton (hell-braunrote Lösg. mit gelb-grünem Ablauf) und Alkohol (hellbraune, blauviolett fluoreszierende Lsg.); gibt mit Pyridin eine gelbe Lösung und einen amorphen, weißen Niederschlag.

Analyse nach Methode II:

0,7422 g Sbst.: 0,1114 g SnO_2; 0,6081 g AgBr.

$5\,(C_8H_7N)\,.\,1\,SnBr_4$. Ber. Sn 11,61. Gef. Sn 11,85;

Gef. Sn : Br = 1 : 4,37.

Regeneration. Aus der Substanz ließ sich kein unverändertes Indol regenerieren.

c) Indol und Titantetrachlorid.

$(C_8H_7N)_2\,.\,TiCl_4$.

Darstellung nach Methode B. Eine Lösung von 5,4 g Titantetrachlorid (1,9 Mol) in Chloroform wurde unter Eiskochsalz-

[1]) Während dieser Zeit dringt die Hauptmenge des Lösungsmittels samt überschüssigem Zinntetrabromid in den Ton ein.

[2]) Die Toluol-Zinntetrabromid-Lösung war hell-gelb gefärbt.

[3]) Die Grünfärbung tritt auch in Benzol nach ca. 2 Stunden auf.

[4]) s. oben und Anmerkung 1.

Kühlung langsam zu einer Lösung von 3,5 g Indol (2 Mol) in Chloroform gegeben. Der sich abscheidende, violettbraune Niederschlag wurde unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert, mit Chloroform gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Das Reaktionsprodukt verblaßt sehr rasch an der Luft und färbt sich hell-grün. Mit Wasser reagiert es sehr heftig unter Bildung von weißen Nebeln und sofortiger Entfärbung. Die Zersetzung geschieht in gleicher Weise mit Alkohol, außerdem entsteht allmählich eine schwach braun gefärbte Lösung, die hell-blau fluoresziert. Die Verbindung löst sich in Pyridin (rubinrote Lsg. mit grünem Ablauf), in Aceton (schwach rötliche Lsg.) und in Nitrobenzol (aus der rubinroten Lsg. fällt Xylol einen violettbraunen Niederschlag aus).

Analyse: Cl-Bestimmung nach Methode Ia):

0,4623 g Sbst.: 0,0893 g TiO_2; 0,4864 g Ag.

$2\,(C_8H_7N)\,.\,1\,TiCl_4$. Ber. Ti 11,34. Gef. Ti 11,60;

Gef. Ti : Cl = 1 : 4,05.

Regeneration: Zwecks Regeneration wurde die Substanz in Chloroform aufgeschlämmt und mit einem Gemisch von 5 T. verd. Natronlauge und 1 T. konz. Ammoniak zersetzt. Die Chloroformlösung wurde nach dem Filtrieren abgedampft und als Rückstand blieb ein festes, hell-braunes Produkt, das rückstandslos verbrannte, bei 62,5—90° schmolz und in Aether, Benzol und Pyridin leicht löslich war. Aus diesem Produkt konnte mit Petroläther Indol herausextrahiert werden, und es blieb ein Rückstand zurück, der bei 98 bis 112° unter Zersetzung schmolz.

d) Indol und Aluminiumbromid.

$(C_8H_7N)\,.\,AlBr_3$.

Darstellung nach Methode B. Ingewandt wurden 3 g Aluminiumbromid (1 Mol) und 1,3 g Indol (1 Mol). Bei Vereinigung der mit Eis gekühlten, benzolischen Lösungen trat nur eine schwache Gelbfärbung auf. Als auch nach längerem Stehen bei Eiskühlung kein Niederschlag entstand, wurde langsam unter Umschütteln ca. die dreifache Menge Ligroin hinzugegeben. Jetzt fiel allmählich ein kristallinischer Niederschlag in Form von kleinen, hellgelben Nädelchen aus. Letztere wurden nach 15 Minuten im Filtrationsapparat abfiltriert, mit Ligroin gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Nach 16 Stunden hatte sich das Reaktionsprodukt orangegelb gefärbt. Ausbeute 1,87 g. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz dunkler, beginnt bei 130° zu schmelzen und ist bei 140° mit gelbroter Farbe durchgeschmolzen.

Analyse:

0,3282 g Sbst.: 0,0454 g Al_2O_3; 24,90 ccm n/10 Ag.

1 (C_8H_7N) . 1 $AlBr_3$. Ber. Al 7,06. Gef. Al. 7,34;

Gef. Al : Br = 1 : 2,8.

[1 (C_8H_7N) . 1 $AlBr_3$] — 0,2 HBr : Ber. Al. 7,35; die Additionsverbindung hatte also bereits 0,2 Mol HBr abgespalten.

Regeneration. Durch Zersetzen der Verbindung nach der für die Indol-titantetrachlorid-Verbindung angegebenen Methode wurde ein hell-braunes Oel erhalten, aus welchem sich mittels Ligroin Indol extrahieren ließ; der Extraktionsrückstand war fest.

e) Einwirkung von Triindol auf Zinntetrachlorid.

I) ($C_{24}H_{21}N_3$) . $SnCl_4$. II) ($C_{24}H_{21}N_3)_2$. $SnCl_4$.

I) ($C_{24}H_{21}N_3$) . $SnCl_4$.

Darstellung nach Methode A in Chloroform. Zu einer im Absauggefäß befindlichen, mit Kältemischung gekühlten Lösung von 0,18 ccm Zinntetrachlorid (2,2 Mol) in Chloroform wurde eine Lösung von 0,25 g Triindol (1 Mol) in Chloroform gegeben. Es entstand ein hell-ocker gefärbter Niederschlag, der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum zur Analyse gebracht wurde.

Analyse nach Methode 1a):

0,3263 g Sbst.: 0,0828 g SnO_2; 0,2294 g Ag.

1 ($C_{24}H_{21}N_3$) . 1 $SnCl_4$. Ber. Sn 19,4. Gef. Sn 19,99;

Gef. Sn : Cl = 1 : 3,87.

II) ($C_{24}H_{21}N_3)_2$. $SnCl_4$.

Darstellung nach Methode B in Benzol. Angewandt wurden 1,6 g Triindol (2 Mol) und 0,65 ccm Zinntetrachlorid (2,4 Mol). Bei Vereinigung der in Benzol gelösten Komponenten entstand eine schwach getrübte, gelbe Reaktionslösung. Aus dieser fiel mit Ligroin ein hell-gelber, kristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert und im Vakuumexsikkator getrocknet wurde. Hell-ockergelbe Nädelchen; Ausbeute 2,4 g. Die Substanz wird bei 125° orangebraun und sintert zusammen, schmilzt bei 131° unter Aufblähen zähflüssig, wird allmählich dunkel-orangerot und schmilzt bei 150° dünnflüssig; unlöslich in Benzol, konz. Ameisensäure und Chloroform; löslich in Nitrobenzol (gelbe Lsg.); leicht löslich in Acetonitril (aus der Lsg. fällt mit Benzol ein weißer Niederschlag aus) und Alkohol; sehr leicht löslich in Aceton; bildet mit Nitromethan eine rein weiße Suspension, mit Pyridin eine Lösung, aus der sich allmählich ein amorpher, weißer Niederschlag abscheidet.

Analyse nach Methode Ia):

0,4036 g Sbst.: 0,0619 g SnO_2; 0,1839 g Ag.
$2(C_{24}H_{21}N_3) . 1\,SnCl_4$. Ber. Sn 12,33. Gef. Sn 12,11;
Gef. Sn : Cl = 1 : 4,14.

Regeneration. 0,6 g Substanz wurden durch Schütteln mit einem Gemisch von verd. Natronlauge und etwas konz. Ammoniak zersetzt. Das hierbei erhaltene weiße Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 0,34 g (93,4% d. Th.). Das Produkt taute bei ca. 65°, wurde wieder fest, taute bei 153° und schmolz bei 157—161°. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol lagen der Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt mit Triindol bei 167°. Das Regenerationsprodukt bildete auch das für Triindol typische Pikrat; letzteres fällt aus der benzolischen Lösung als gelber Niederschlag aus und verwandelt sich nach einigen Stunden in eine rot gefärbte Modifikation.

f) Triindol und Zinntetrabromid.

$(C_{24}H_{21}N_3)_2 . SnBr_4$.

Darstellung nach Methode B. Die Lösungen von 1,5 g Triindol (2 Mol) und 1,9 g Zinntetrabromid (2,02 Mol) in Benzol wurden stark gekühlt und zusammengegeben. Die Reaktionsmischung war orangerot gefärbt und erst auf Zusatz von Ligroin fiel ein orangegelber, flockiger Niederschlag aus. Dieser wurde im Filtrationsapparat abfiltriert, mit Ligroin gewaschen und im Vakuum getrocknet. Gelbes Pulver, schmilzt bei 120—133° unter Zersetzung (braunrot); unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol; löslich in heißer konz. Ameisensäure (braunrote Lsg.), leicht löslich in Nitrobenzol (hell-braune Lsg.) und sehr leicht löslich in Aceton (fast farblose Lsg.); löslich unter Zersetzung in Alkohol; mit Pyridin, Umsatz zu einem weißen, amorphen Produkt.

Analyse nach Methode II:

0,3182 g Sbst.: 0,0416 g SnO_2; 0,2036 g AgBr.
$2(C_{24}H_{21}N_3) . 1\,SnBr_4$. Ber. Sn 10,4. Gef. Sn 10,3;
Gef. Sn : Br = 1 : 3,93.

Regeneration. Die Substanz wurde in ein kaltes Gemisch von verd. Natronlauge und wenig konz. Ammoniak eingetragen und auf c. 50° erwärmt. Nach beendeter Zersetzung wurde das weiße Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Schmp. 158—159°; nach einmaligem Umkristallisieren, Schmp. 166—167°, Mischschmp. mit Triindol 166—167°.

g) Triindol und Titantetrachlorid.

$(C_{24}H_{21}N_3)_2 . TiCl_4$.

Darstellung nach Methode B. 2,5 g Triindol (2 Mol) wurden in der Wärme (in einem mit offenem Phosphorpentoxyd-Rohr verschlossenen Erlenmeyer-Kolben) in Chloroform gelöst. Zu dieser mit Kältemischung gekühlten Lösung wurden 2,2 g Titantetrachlorid (3,2 Mol) in Chloroform tropfenweise hinzugegeben. Aus dem entstehenden, tief-violetten Reaktionsgemisch schied sich allmählich ein violettschwarzer Niederschlag ab, der im Filtrationsapparat abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wurde. Die Additionsverbindung ist nach dem Trocknen grauschwarz gefärbt und wird an feuchter Luft sehr bald rötlich-weiß; sie ist leicht löslich in Pyridin (rubinrote Lsg. mit grünem Ablauf), in Nitrobenzol (aus der rubinroten Lsg. fällt Xylol einen violettbraunen Niederschlag aus), in Aceton (schwach rötliche Lsg.) und in Alkohol (schwach rötliche Lsg.).

Analyse, Cl-Bestimmung nach Methode Ia):

0,7804 g Sbst.: 0,0818 g TiO_2; 0,4409 g Ag.

$2 (C_{24}H_{21}N_3) . 1 TiCl_4$. Ber. Ti 5,39. Gef. Ti 6,29;

Gef. Ti : Cl = 1 : 4,00.

Regeneration. Die Substanz wurde durch Aufschlämmen in kaltem, wässerigen Ammoniak (25-prozentig) und schwaches Erwärmen zersetzt. Es entstand sofort ein Niederschlag von Titanhyroxyd, $Ti(OH)_4$, und ein braunes Oel. Letzteres wurde mit Benzol aufgenommen und das Benzol abgedampft; der Rückstand war Triindol, Schmp. nach dem Umkristallisieren 167°.

h) Triindol und Aluminiumbromid.

$(C_{24}H_{21}N_3) . AlBr_3$.

Darstellung nach Methode B. 2,2 g Triindol (2 Mol) wurden in heißem Benzol gelöst und nach dem Erkalten unter guter Kühlung mit einer benzolischen Lösung von 1,7 g Aluminiumbromid (1,02 Mol) versetzt. Mittels der dreifachen Menge Ligroin wurde ein weißer, flockiger Körper ausgefällt, der unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit Ligroin gewaschen und im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet wurde.

Analyse, Br-Bestimmung nach Methode Ia):

0,6435 g Sbst.: 0,0524 g Al_2O_3; 0,3254 g Ag

$1 (C_{24}H_{21}N_3) . 1 AlBr_3$. Ber. Al. 4,38. Gef. Al 4,31;

Gef. Al : Br = 1 : 2,94.

Regeneration. Die Verbindung wurde in derselben Weise zersetzt, wie bei der Triindol-zinntetrabromid-Verbindung auf Seite 40 beschrieben und das erhaltene Produkt einmal umkristallisiert. Schmp. 167°; Mischschmp. mit Triindol 167°.

i) Einwirkung von α-Methyl-indol auf Zinntetrachlorid.

I) $(C_9H_9N)_2 . SnCl_5H$. II) $C_9H_8N . SnCl_3$.

Die aus α-Methyl-indol und Zinntetrachlorid hergestellten Reaktionsprodukte waren häufig nicht einheitlich gefärbt und die Analysenresultate wichen in ziemlich weiten Grenzen voneinander ab:

Darstellung nach Methode A in Schwefelkohlenstoff aus 2 g α-Methyl-indol (2 Mol) und 1,35 ccm Zinntetrachlorid (1,51 Mol). Die Substanz war teilweise hellgrau, teilweise blaugrau gefärbt.

Analyse nach Methode Ia):
0,7878 g Sbst.: 0,2697 g SnO_2. Gef. Sn 26,96.

Darstellung nach Methode A in Schwefelkohlenstoff aus 1 g α-Methyl-indol (2 Mol) und 0,9 ccm Zinntetrachlorid (2 Mol). Die Substanz war teilweise grau, teilweise graugrün gefärbt. Temp. 102°; Schmp. 145—160°.

Analyse nach Methode Ia):
0,6826 g Sbst.: 0,242 g SnO_2; 0,6693 g Ag.
Gef. Sn 28,02; Sn : Cl = 1 : 3,85.

Darstellung nach Methode A in Chloroform aus 0,5 g α-Methyl-indol (2 Mol) und 0,3 ccm Zinntetrachlorid (1,35 Mol). Das Reaktionsgefäß wurde ½ Tag bei 30—40° evakuiert; das Reaktionsprodukt war hell-ocker gefärbt.

Analyse nach Methode Ia):
0,2956 g Sbst.: 0,0840 g SnO_2; 0,2647 g Ag.
Gef. Sn 22,38; Sn : Cl = 1 : 4,40.

Auf Grund dieser Ergebnisse war anzunehmen, daß bei der Einwirkung von α-Methyl-indol auf Zinntetrachlorid mindestens zwei Produkte entstehen; diese Vermutung wurde durch die folgenden Versuche bestätigt.

Darstellung nach Methode B in Tetrachlorkohlenstoff. Angewandt wurden 3,69 g α-Methyl-indol (2 Mol) und 11 g Zinntetrachlorid (3 Mol). Bei Vereinigung der Reaktionslösungen entstand ein gelber, flockiger Niederschlag, der ziemlich schnell seine Farbe änderte: er wurde zunächst hell-gelb und war nach dem Filtrieren und Auswaschen (nach 15 Min.) hell-grünlichgrau gefärbt. Dieses Produkt wurde im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 4,6 g

(74,9% d. Th.). Hell-graues Pulver, das sich an feuchter Luft etwas dunkler (hell-rötlichgrau) färbte; wurde beim Erhitzen violett, taute bei 105° und schmolz bei 164—181° dunkel-braun; löste sich nicht in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; löste sich in Aceton (braunrote Lsg.) und Alkohol (rotbraune Lsg.); gab mit Pyridin eine hell-braune Lösung und einen amorphen, weißen Niederschlag.

Analyse: 1. nach Methode II.

0,6481 g Sbst.: 0,2184 g SnO_2; 0,8469 g AgCl.

2. nach Methode I a).

0,6329 g Sbst.: 0,2159 g SnO_2; 0,6190 g Ag.

$3\,(C_9H_9N)\,.\,2\,SnCl_4$ Ber. Sn 25,97.

Gef. 1. Sn 26,54; Sn : Cl = 1 : 4,02.

Gef. 2. Sn 26,87; Sn : Cl = 1 : 4,01.

Darstellung nach Methode B in Chloroform. Die gekühlten Lösungen von 3 g α-Methyl-indol (2 Mol) und 1,5 ccm Zinntetrachlorid (1,12 Mol) wurden zusammengegeben. Es entstand ein flockiger, gelber Niederschlag, der sich schnell zusammenballte, klebrig wurde und schließlich ein zähes, schweres Oel bildete. Bei Zugabe von Ligroin zu dem Reaktionsgemisch fiel aus der Lösung ein Niederschlag in Form von feinen, weißen Nädelchen aus. Letztere (Produkt I) wurden mit der Lösung vom Oel abgegossen, abfiltriert und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Das Oel erstarrte nach dem Abgießen der Flüssigkeit zu einer braunen, kristallinen Masse (Produkt II). Diese wurde durch Abschlämmen mittels Chloroform von den anhaftenden, weißen Nädelchen befreit und dann im Vakuumexsikkator getrocknet.

Produkt I) $C_9H_8N\,.\,SnCl_3$.

Schwach gelblich; wird beim Erhitzen dunkler, schließlich braunschwarz und schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 149°. Andere Eigenschaften sind in der Tabelle auf Seite 18 angegeben.

Analyse nach Methode II:

0,3278 g Sbst.: 0,1320 g SnO_2; 0,3998 g AgCl.

$C_9H_8N\,.\,SnCl_3$. Ber. Sn 33,42; Gef. Sn 31,72;

Gef. Sn : Cl = 1 : 3,18.

Regeneration. Durch Zersetzen der in Chloroform aufgeschlämmten Substanz mit einem Gemisch von Natronlauge und wässerigem Ammoniak (Siehe Seite 38) wurde reines α-Methyl-indol regeneriert.

Produkt II) $C_9H_9N.\begin{matrix}SnCl_3\\Cl\end{matrix}\Big|\begin{matrix}C_9H_9N\\H\end{matrix}$

Ockergelb; wird beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen zuerst rotbraun, dann braunschwarz, taut bei 149° und schmilzt bei

207°. Andere Eigenschaften sind aus der Tabelle auf Seite 18 ersichtlich.

Analyse nach Methode II:

0,6530 g Sbst.: 0,1851 g SnO_2; 0,8676 g AgCl.

2 (C_9H_9N) . 1 $SnCl_5H$. Ber. Sn 21,33. Gef. Sn 22,33;

Gef. Sn : Cl = 1 : 4,93.

Regeneration. Durch Zersetzen der Substanz mit Natronlauge und Ammoniak (siehe Seite 38) wurde reines α-Methyl-indol regeneriert.

Umsatz mit Pyridin. Die Verbindung wurde unter Umschütteln in gekühltes Pyridin eingetragen. Es entstand zunächst eine klare Lösung, dann schied sich aus letzterer ein amorpher, weißer Niederschlag ab. Dieser wurde nach 14 Tagen durch einen Sintertiegel bei Feuchtigkeitsabschluß abfiltriert, zuerst mit Pyridin, dann mit Aether gewaschen, im Sintertiegel im Vakuumexsikkator getrocknet und zur Analyse gebracht.

Analyse nach Methode Ia):

0,1671 g Sbst.: 0,0573 g SnO_2: 0,1630 g Ag.

2 (C_5H_5N) . 1 $SnCl_4$. Ber. Sn 28,3. Gef. Sn 27,0;

Gef. Sn : Cl = 1 : 3,98.

k) N-Methyl-indol und Zinntetrabromid.

$(C_9H_9N)_3 . SnBr_4$.

Darstellung nach Methode A. 0,4 g N-Methyl-indol (3 Mol) und 0,67 g Zinntetrabromid (1,5 Mol), beide in Benzol gelöst, wurden unter Kühlung miteinander vereinigt. Es entstand ein rotbraunes Oel, das, nachdem man einige Zeit evakuiert hatte, ziemlich fest an den Wänden des Reaktionsgefäßes saß. Das Lösungsmittel wurde darauf abgegossen und das Oel mit trockenem Benzol oberflächlich gewaschen; während des Trocknens bei ca. 35—38° im Vakuum erstarrte es kristallinisch.

Analyse nach Methode Ia):

0,3431 g Sbst.: 0,0606 g SnO_2; 0,1673 g Ag.

3 (C_9H_9N) . 1 $SnBr_4$. Ber. Sn 14,27. Gef. Sn 13,91;

Gef. Sn : Br = 1 : 3,86.

Regeneration. Zersetzung wie bei der Indol-zinntetrachlorid-Verbindung auf Seite 34/35. Das Regenerationsprodukt war ein rotbraunes Oel. Dieses bildete in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure ein braunrotes Pikrat, das, genau wie das Pikrat des N-Methyl-indols, sehr leicht löslich in heißem Benzol, fast unlöslich in kaltem Aether und sehr wasserempfindlich war.

l) N-Methyl-indol und Aluminiumbromid.

$(C_9H_9N) . AlBr_3$.

Darstellung nach Methode B. Eine Lösung von 1 g N-Methyl-indol (1 Mol) in Ligroin wurde langsam und unter Kühlung mit 2,8 g Aluminiumbromid (1,4 Mol) in Ligroin versetzt. Es fiel sofort ein rötlichweißer Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, mit Ligroin gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 2 g (65,9% d. Th.).

Analyse: Br-Bestimmung nach Methode 1 a):

0,4263 g Sbst.: 0,0552 g Al_2O_3; 0,3452 g Ag.

1 $(C_9H_9N) . 1\ AlBr_3$. Ber. Al 7,08. Gef. Al 6,87;

Gef. Al : Br = 1 : 2,96.

Regeneration. Die Regeneration verlief mit demselben Resultat wie bei der N-Methyl-indol-zinntetrabromid-Verbindung beschrieben wurde.

m) Bis-(α-methyl-β-indyl)-methen und Zinntetrachlorid.

$(C_{19}H_{16}N_2) . SnCl_4$.

Darstellung nach Methode A. Fein gepulvertes Bis-(α-methyl-β-indyl)-methen [1]) wurde in Schwefelkohlenstoff aufgeschlämmt (Benzol eignet sich hierzu nicht gut) und zu einer Lösung von Zinntetrachlorid in Schwefelkohlenstoff hinzugegeben. Das Reaktionsgefäß wurde 90 Stunden im Eisschrank stehen gelassen, dann an der Wasserstrahlpumpe angeschlossen und solange evakuiert, bis der Schwefelkohlenstoff samt überschüssigem Zinntetrachlorid abgedampft war. Das Reaktionsprodukt war ein orangebraunes Pulver, das sich an feuchter Luft orangegelb färbte. Schmp. 201°.

Analyse nach Methode 1 a):

0,5794 g Sbst.: 0,1665 g SnO_2; 0,4588 g Ag

1 $(C_{19}H_{16}N_2) . 1\ SnCl_4$. Ber. Sn 22,2. Gef. Sn 22,63;

Gef. Sn : Cl = 1 : 3,85.

Regeneration. Durch Zersetzen der Substanz auf die für die Triindol-zinntetrachlorid-Verbindung angegebene Art und Weise

[1]) Das Bis-(α-methyl-β-indyl)-methen wird nach der von Kunz angegebenen Methode, B. 58 II. 1867 (1925), nicht ganz rein erhalten, sondern bedarf noch einer Nachbehandlung mit Alkohol.

Die für die beschriebenen Versuche (vgl. auch Seite 25—27) benötigte Base wurde nach Kunz hergestellt, dann auf der Nutsche solange mit Alkohol gewaschen, bis die ablaufende alkoholische Flüssigkeit nicht mehr braun, sondern rein gelb gefärbt war. Hierauf wurde die Verbindung im Vakuumexsikkator vorgetrocknet und schließlich im Hochvakuum bei ca. 70 Grad vollständig von Feuchtigkeit befreit. Schmp. 230°.

(S. 40) wurde unverändertes Diindyl-methen in theoretischer Ausbeute erhalten.

n) Bis-(α-methyl-indyl)-dimethyl-methan und Zinntetrachlorid. $(C_{19}H_{18}N_2) . SnCl_4$.

Darstellung nach Methode A. 0,62 g Bis-(α-methyl-indyl)-dimethyl-methan [1]) (1 Mol) wurden in Chloroform gelöst und in einem Reaktionsgefäß (Fig. 7) mit einer Chloroformlösung von 0,5 ccm Zinntetrachlorid (1,9 Mol) vereinigt. Es resultierte ein orangerotes, trübes Reaktionsgemisch, aus welchem sich allmählich Oeltröpfchen abschieden. Das Reaktionsgefäß wurde zuerst 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei ca. 40° solange evakuiert, bis sein Inhalt vollständig erstarrt und trocken war. Ausbeute 1,2 g (99,2% d. Th.). Die erhaltene Verbindung bildete eine dunkel-orangebraune, kristalline Masse mit rotbraunem Strich auf Ton, färbte sich an feuchter Luft schwarzbraun, taute bei 84° und schmolz bei 115° unter Aufblähen; unlöslich in Benzol und Chloroform; schwer löslich in konzentrierter Ameisensäure (orangegelbe Lsg.); löslich in Alkohol (orangegelbe Lsg.); gibt mit Pyridin eine fleischfarbene Lösung, aus der sich ganz allmählich ein amorpher, weißer Niederschlag ausscheidet; sehr leicht löslich in Aceton, Nitromethan, Acetonitril (orangegelbe Lsgn.) und in Nitrobenzol (hell-orangerote Lsg.).

Analyse nach Methode I a):

0,5794 g Sbst.: 0,1665 g SnO_2; 0,4588 g Ag.

$1 (C_{19}H_{18}N_2) . 1 SnCl_4$. Ber. Sn 22,19. Gef. 20,97;
Gef. Sn : Cl = 1 : 3,98.

Regeneration. Mit Natronlauge und Ammoniak zersetzt lieferte die Substanz ein orangegelbes, zähes Produkt, das mit dem Ausgangsmaterial nicht identisch ist.

[1]) Dargestellt nach der Vorschrift von **M. Scholtz**, B **46**, 2145 (1913).

Lebenslauf

Geboren wurde ich, **Erwin Motzkus**, evangelischer Konfession, Sohn des Bürovorstehers Ernst Motzkus und seiner Ehefrau Mathilde geborene Heinze, am 18. Juni 1902 zu Erkner bei Berlin.

Von Ostern 1911 besuchte ich das Städtische Realgymnasium zu Duisburg-Meiderich und verließ diese Anstalt Ostern 1920 mit dem Zeugnis der Reife. Hierauf wurde ich an der Universität Bonn immatrikuliert und begann im Winter 1920/21 meine praktische Tätigkeit im Chemischen Institut. Im Februar 1923 trat ich in das Laboratorium der Gewerkschaft Friedrich Thyssen in Hamborn ein und setzte im Mai 1924 mein Studium fort; letzteres unterbrach ich später noch einmal wegen Krankheit ca. ein Semester lang. Das mündliche Doktor-Examen legte ich am 12. Dezember 1928 ab.